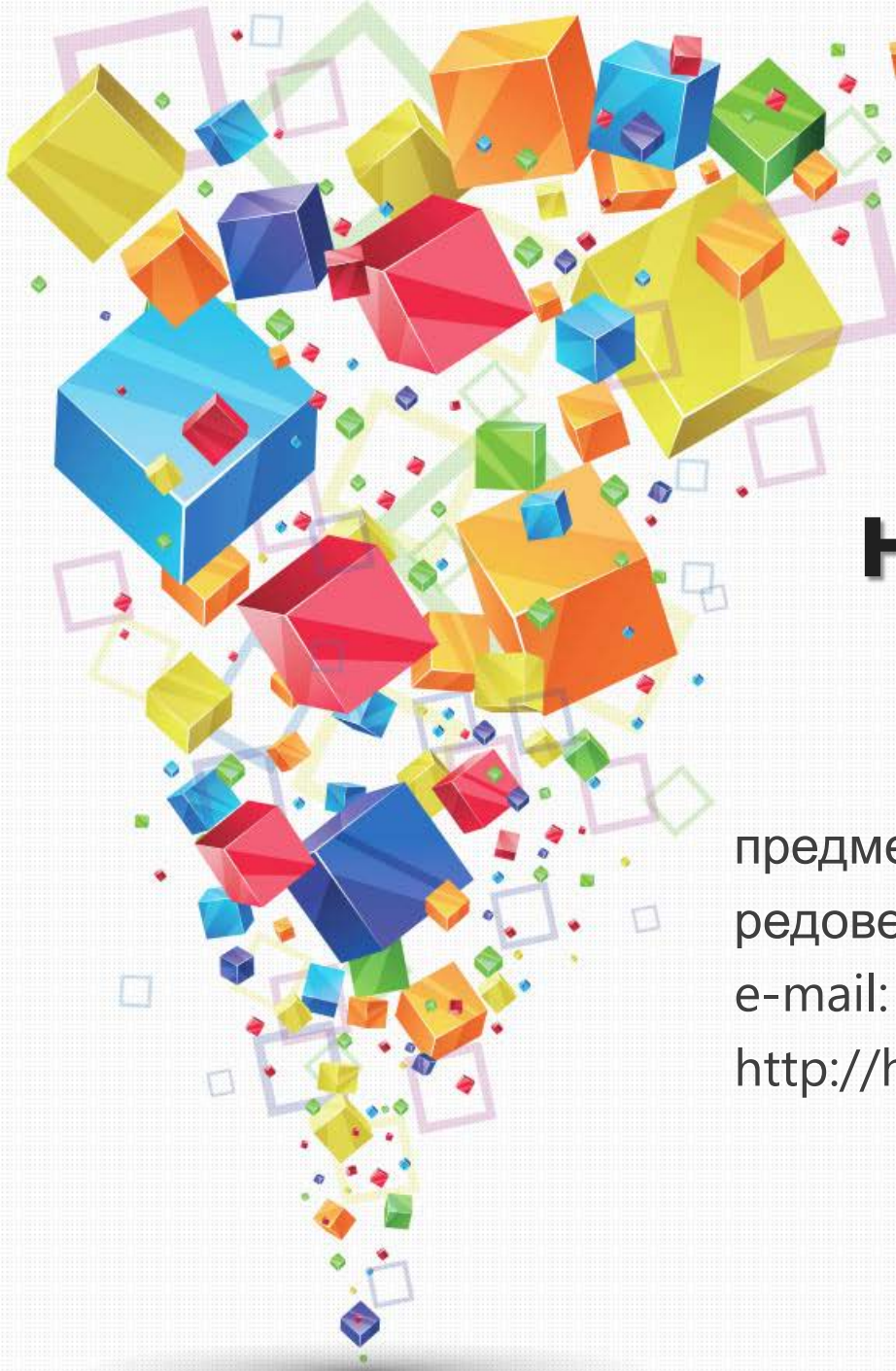


An abstract graphic on the left side of the slide. It features a dense cluster of 3D cubes in various colors (yellow, orange, red, blue, green, purple) and smaller 2D squares in the same colors, some outlined. The shapes are scattered and appear to be falling or floating, creating a dynamic, geometric composition.

Нанохемија и нанотехнологи

предметен наставник: д-р Билјана Пејова,
редовен професор при ИХ, ПМФ, УКИМ
е-mail: biljana@pmf.ukim.mk
<http://hemija.pmf.ukim.edu.mk>



Литература

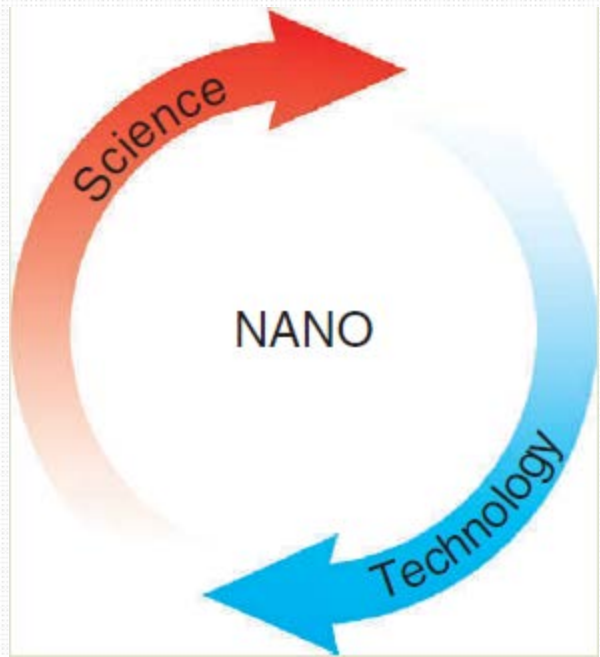
- ☐ НЕОРГАНСКА ХЕМИЈА (Глава 24),
D. F. Shriver, P. B. Atkins
- ☐ INTRODUCTION TO NANOSCIENCE, Gabor L. Hornyak
- ☐ NANOTECHNOLOGY Understanding small systems, B.
Rogers, J. Adaams, S. Pennathur
- ☐ PLENTY OF ROOM AT THE BOTTOM, R. P. Feynman
- ☐ CONCEPTS OF NANOCHEMISTRY,
L. Cademartiri, G. A. Ozin
- ☐ NANOMATERIALS, D. Vollath
- ☐ NANOSTRUCTURES AND NANOMATERIALS: Synthesis,
Properties and Applications, G. Cao
- ☐

Глава 1

ВОВЕД ВО КОНЦЕПТИТЕ НА НАНОХЕМИЈАТА (ГОЛЕМАТА СЛИКА И ПРИНЦИПИТЕ НА МИНИЈАТУРНИОТ СВЕТ)

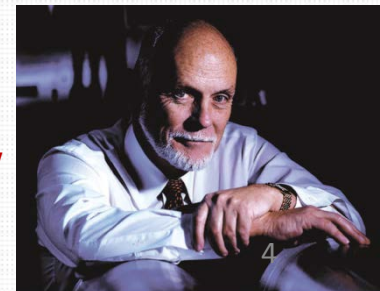


Наука и технологија?



- ❑ Наука: теорија и експеримент
- ❑ Технологија: развој, апликации и комерцијални импликации
- ❑ Науката е основа на технологијата!
- ❑ Но, со помош на технологијата развиваме подобри инструменти, опрема, материјали и стануваме покомпетентни при реализација на научно-истражувачките активности.

Richard Smalley:
"Be a scientist-save the world"



Нанонаука?

- Изучување на феномените и манипулација на материјалите на атомска, молекулска и макромолекулска скала (каде својствата значително се разликуваат во споредба со оние на поголеми скали).
- Мост меѓу хемијата и физиката на цврста состојба, но во непосреден контакт и со други научни дисциплини како, на пример, електроника, математика, молекуларна биологија, биохемија, информатика и инженерство.



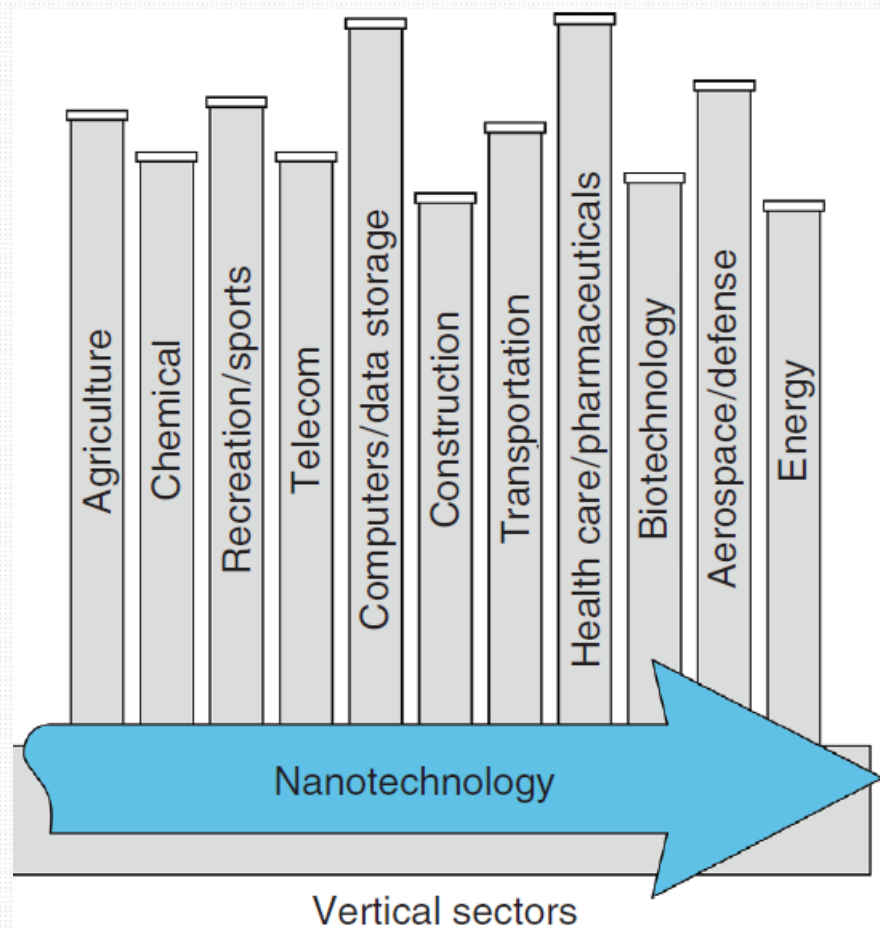


Нанохемија?

- Нанохемија, нанофизика, нанобиологија?
- Нанохемија:
 - синтеза
 - хемиски модификации и
 - потенцијална примена на наноструктури

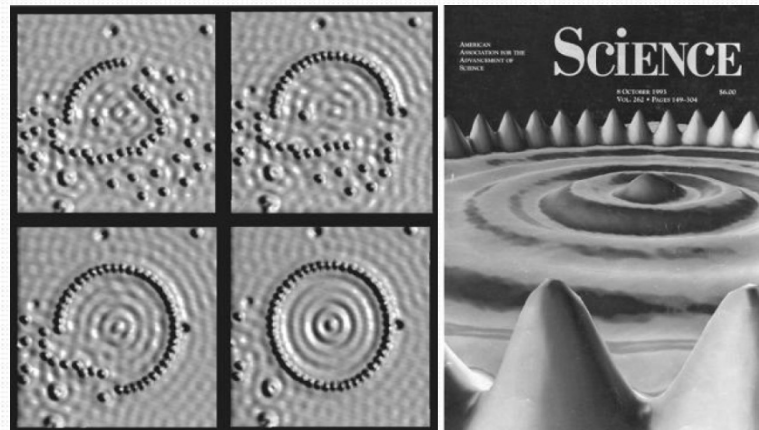
Нанотехнологија?

- Дизајнирање, подготвување, карактеризација и примена на структури, на уреди и системи (со контролирана форма и големина на нанометарска скала)



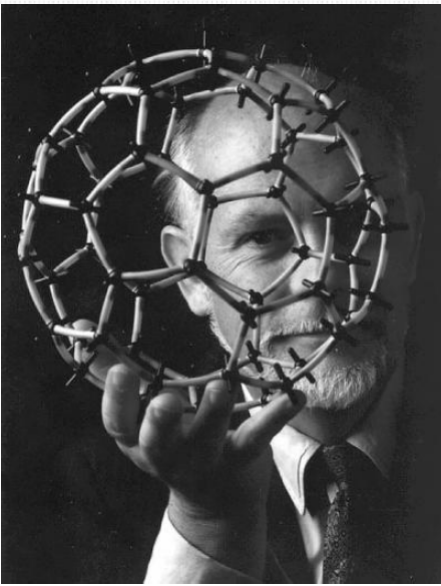
Нанотехнологија или нанотехнологии?

- Зборот „нанотехнологија“ за прв пат искористен од Norio Taniguchi во 1974 г. во трудот под наслов: ON THE BASIC CONCEPT OF NANO-TECHNOLOGY (со цртичка)!
- Од 1980 г. „нанотехнологија“ во редовна употреба!
- Нанотехнологија или нанотехнологии?



48 атоми на Fe подредени на површина од бакар со помош на STM

Нанотехнологија?



Richard Smalley

Нобелова награда, 1996 г.
(заедно со Harry Kroto и
Robert Curl)

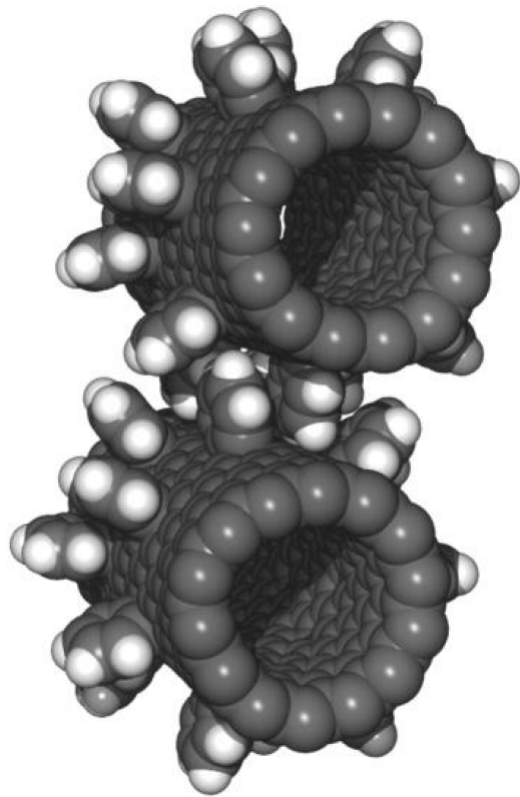
„Ефектот што нанотехнологијата ќе го предизвика врз здравјето и животниот стандард на луѓето ќе биде многу значаен и би можел најмалку да се спореди со комбинираното влијание на микроелектрониката, медицинската дијагностика, инженерството потпомогнато со компјутерската технологија и полимерите добиени во овој век.“

(National Science Foundation, 1999)



Нанотехнологија?

- ☐ Следната индустриска револуција!
- ☐ Едно огромно ветување!
 - ✓ комплетна промена на начинот на живот!
 - ✓ работи кои се хранат со канцерозни клетки
 - ✓ лек за глувост
 - ✓ паметна прашина
 - ✓ сателити со димензии на дланка
 - ✓
- ☐ Многу често оптоварена со преголеми очекувања и недоразбирања! Но, како и вообичаено, реалноста е некаде меѓу овие крајности!
- ☐ Нанотехнологијата е НЕИЗБЕЖНА!
- ☐ Кој ќе ги „почувствува“ ефектите од нанотехнологијата? Ние? Нашите деца? Нивните деца?
- ☐ Нанотехнологијата веќе го менува нашиот живот, а само што започна!



Молекуларни
запчаници

Наноскала?

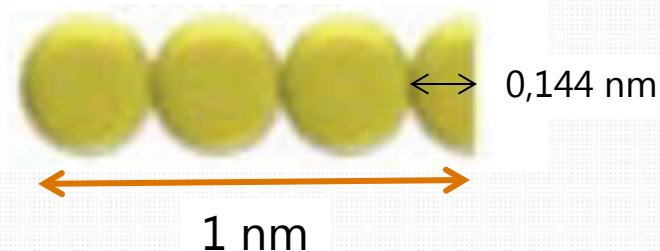
Nanos (грчки) - џуџе

$$\text{нано} = \frac{1}{1000000000} = 10^{-9}$$

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$$

фактор	SI префикс	симбол	фактор	SI префикс	симбол
10^{18}	екса	E	10^{-1}	деци	d
10^{15}	пета	P	10^{-2}	центи	c
10^{12}	тера	T	10^{-3}	мили	m
10^9	гига	G	10^{-6}	микро	μ
10^6	мега	M	10^{-9}	нано	n
10^3	кило	K	10^{-12}	пико	p
10^2	хекто	H	10^{-15}	фемто	f
10	дека	d	10^{-18}	ато	a

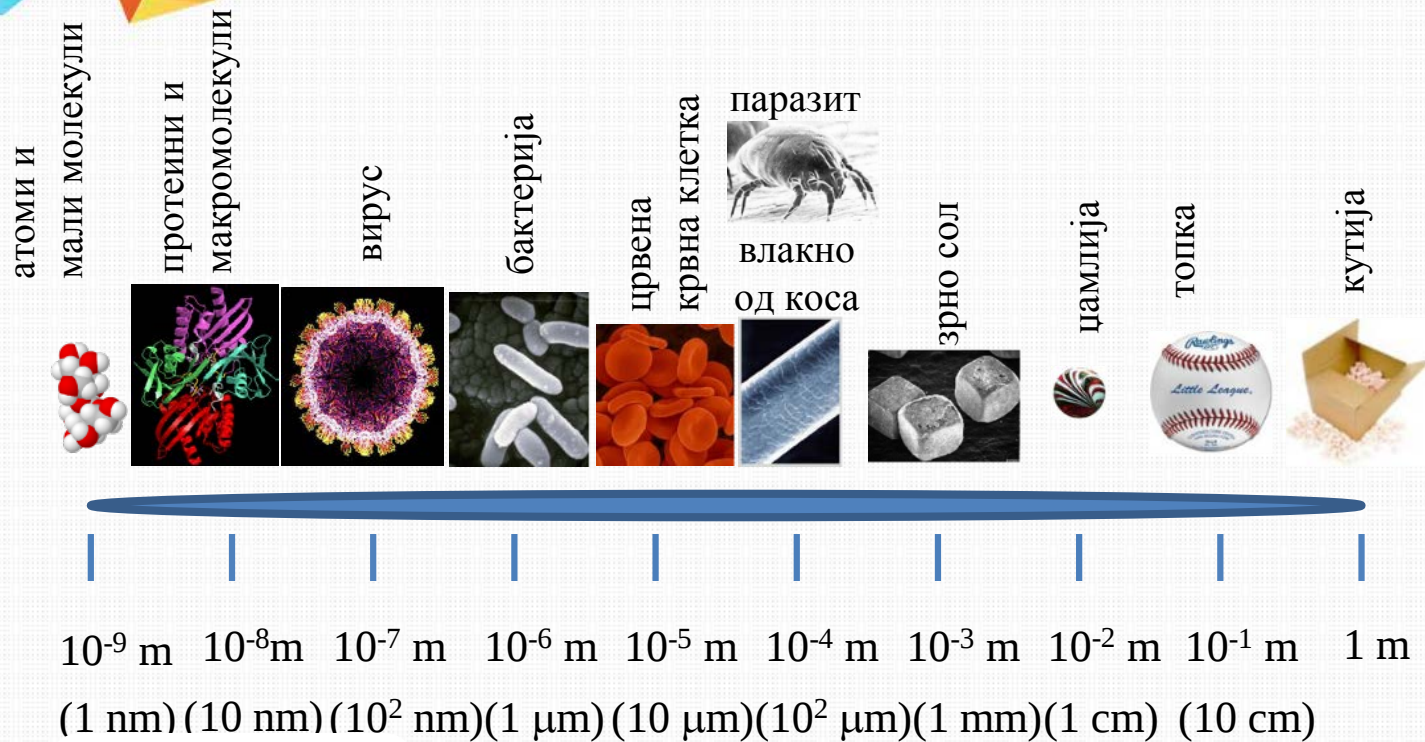
3,5 атоми на злато



- 10 водородни атоми
- Три и „една половина“ атоми од злато

Наноскала?

Можеме ли да ја визуализираме?



Наноскала?

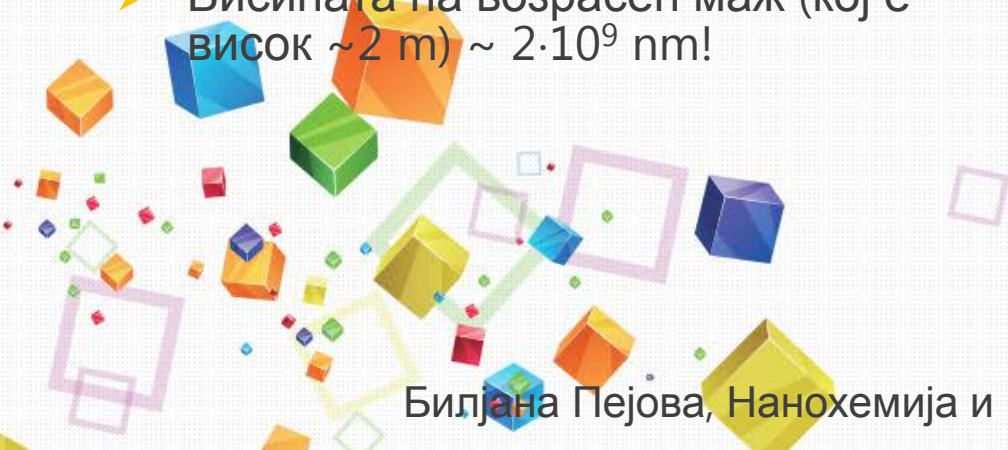
Можеме ли да ја визуализираме?

ДА ГИ ИЗРАЗИМЕ ДИМЕНЗИИТЕ НА ПРЕДМЕТИТЕ ВО nm !

- Атом ($\sim 0,1 - 0,5 \text{ nm}$)
- Молекула на DNK ($\sim 2,5 \text{ nm}$)
- Молекула на протеин ($\sim 10 \text{ nm}$)
- Клетка на вирус ($\sim 10^2 \text{ nm}$)
- Клетка на бактерија ($\sim 10^3 \text{ nm}$)
- Клетка од човек ($\sim 10^4 \text{ nm}$)
- Влакно од коса на човек ($\sim 10^5 \text{ nm}$)
- Врв на игла ($\sim 10^6 \text{ nm}$)
- Висината на возрасен маж (кој е висок $\sim 2 \text{ m}$) $\sim 2 \cdot 10^9 \text{ nm}$!

ДА РАЗМИСЛУВАМЕ ВО КОНТЕКСТ НА РЕЛАТИВНИ ГОЛЕМИНИ !

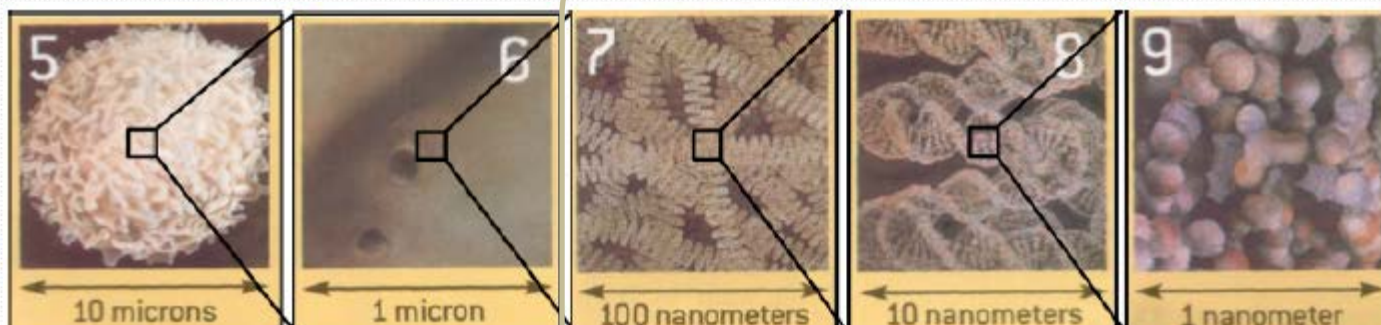
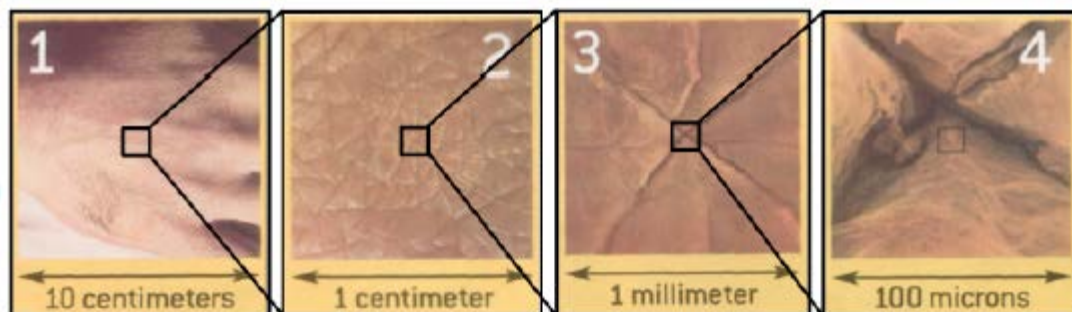
- просечен човек
- мува ($3-5 \text{ mm}$)
 $\sim 10^3$ пати помала од човекот!
- амеба ($\sim 1 \mu\text{m}$)
 $\sim 10^3$ пати помала од мувата!
- Значи, имајќи предвид дека нанометарот е приближно 1000 пати помал од амебата, доколку сакаме човекот да го сведеме на наноскала треба да го смалиме **1000 пати трикратно!**



Наноскала?

Да ја зумираме нашата дланка за фактор 10!

кожа



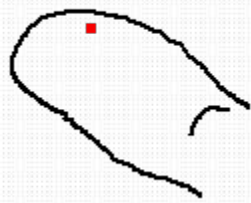
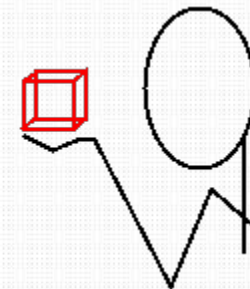
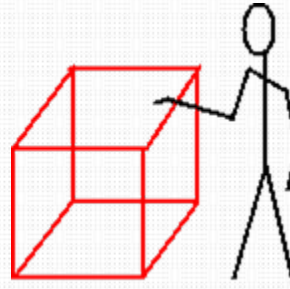
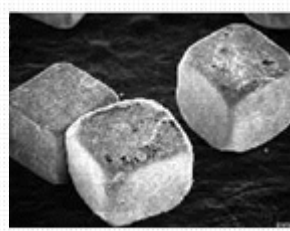
Бела
крвна клетка

ДНК

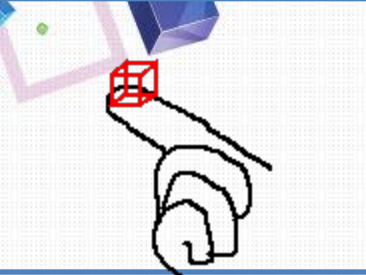
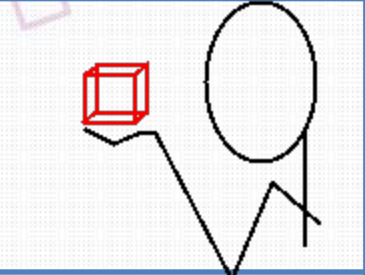
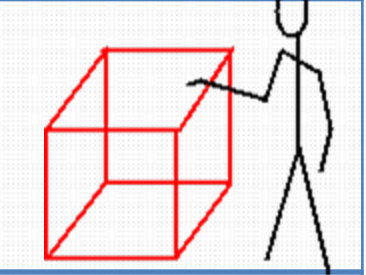
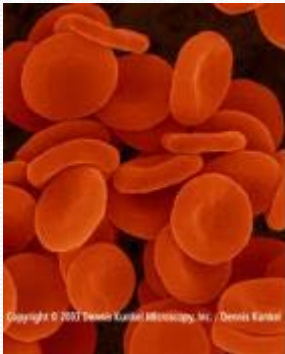
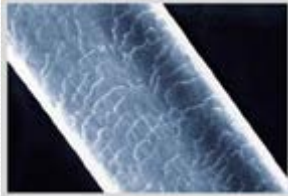
атоми

НАНОСКАЛА

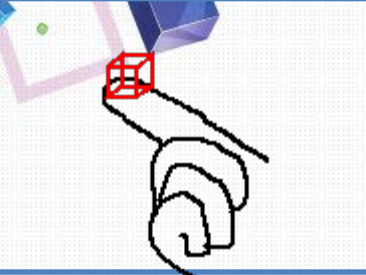
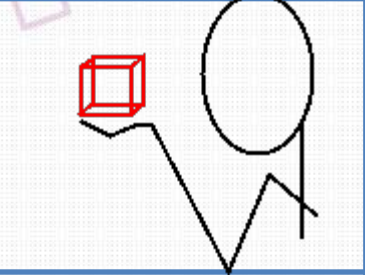
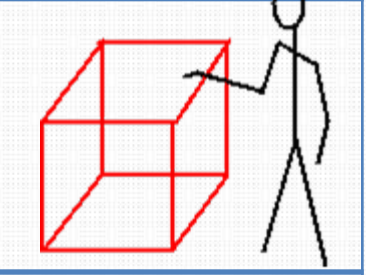
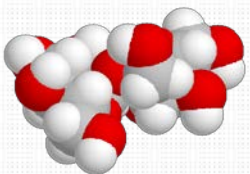
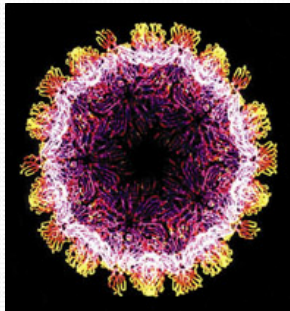
Макроскала

			
10^{-3} m (1 mm)	10^{-2} m (1 cm)	10^{-1} m (10 cm)	1 m
			
зрно сол	џамлија	топка	кутија

Микроскала

			
10^{-6} m (1 μm)	10^{-5} m (10 μm)	10^{-4} m (100 μm)	10^{-3} m (1 mm)
бактерија	црвена крвна клетка	vlakно од коса	зрно сол
		 паразит 	

Наноскала

			
10^{-9} m (1 nm)	10^{-8} m (10 nm)	10^{-7} m (100 nm)	10^{-6} m (1 μm)
атоми и мали молекули	протеини и макромолекули	вирус	бактерија
			



дланка
(должина, 10 cm)



болва
(должина, 2 mm)

Влакно од коса од човек
(дијаметар, 40-120 μm)



Црвени крвни клетки
(дијаметар, 5-10 μm)

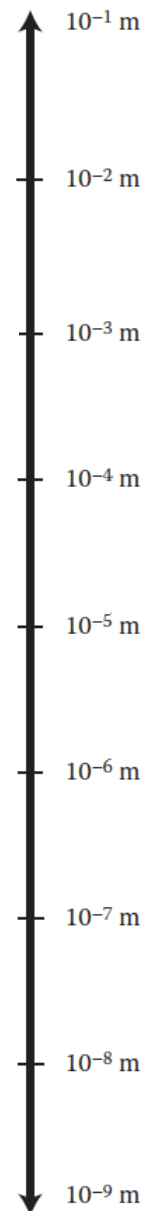


Видлива светлина
(дијаметар, 0,4-0,7 μm)

Наночестички
(дијаметар, 1-100 nm)



Атом на цезиум (дијаметар, 0,53 nm)



Наноскала?



Колку мал е
наносветот преку
примерот со еден
несреќен
нановелосипедист !

Може да патува со брзина од:
30 наномилји на час или
48300 nm/h.

За да помине 1 m (10^9 nm)
ќе му бидат потребни 21000 часа
т.е. ~2,4 години.

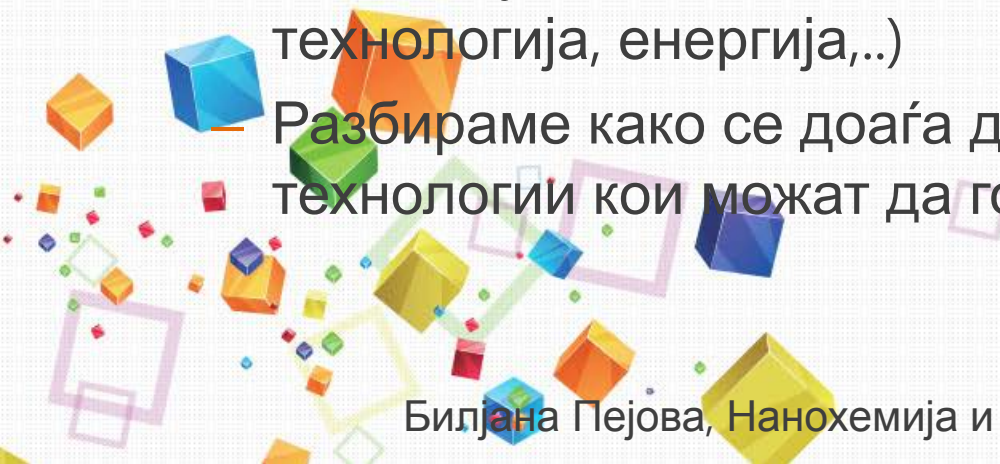


□ ЗОШТО Е ЗНАЧАЈНА НАНОСКАЛАТА?

- Честичките со нанодимензии манифестираат различни својства во споредба со поголемите честички на истата супстанца.

□ ИЗУЧУВАЈЌИ ГИ ФЕНОМЕНИТЕ НА НАНОСКАЛА НИЕ...

- Учиме повеќе за природата на материјата
- Развиваме нови теории
- Поставуваме нови прашања и даваме одговори на нив (од многу области како, на пример, медицина, технологија, енергија,..)
- Разбираме како се доаѓа до нови производи и технологии кои можат да го подобрат нашиот живот

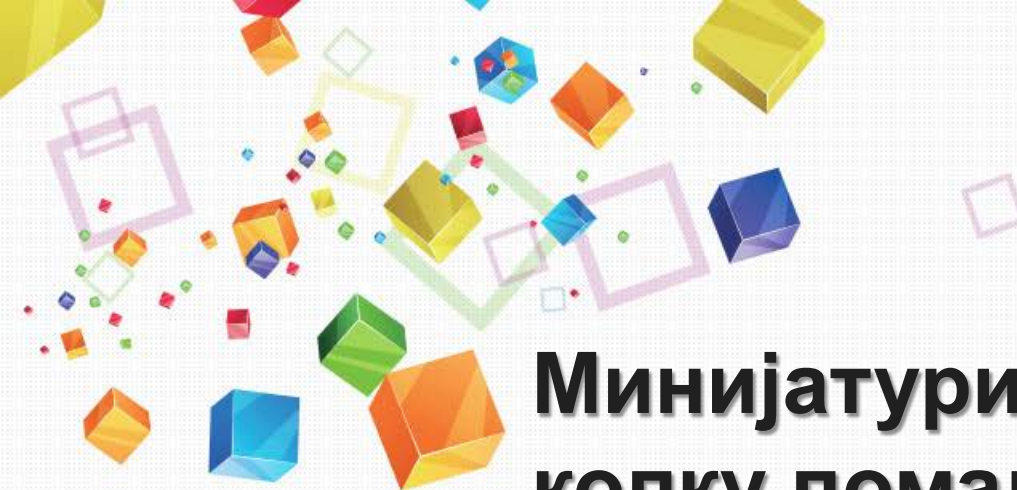




НАНОНАУКАТА И НАНОТЕХНОЛОГИИТЕ:

- ✓ Зависат од исклучителните својства на материјата на наноскала.
- ✓ Во тој контекст, **нано** не значи само „1000 пати помало од микро“ и нанотехнологиите не се едноставно проширување на микротехнологиите на помали скали.
- ✓ Се потполно нова парадигма која отвара нови можности.



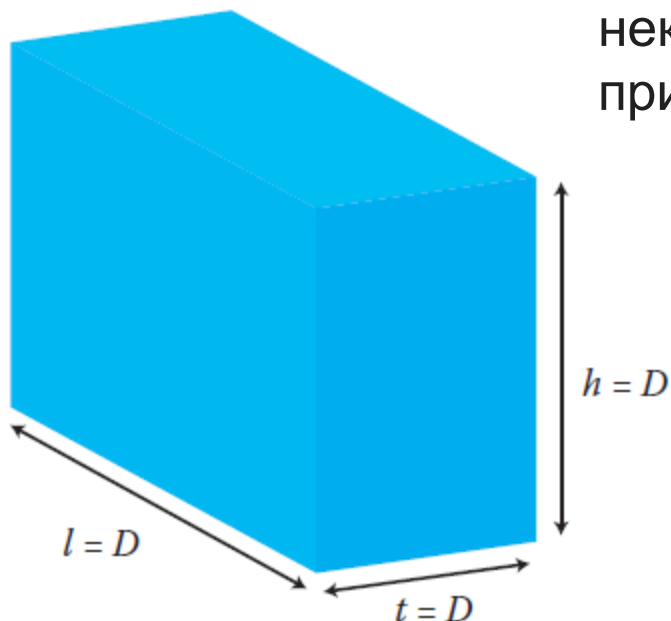


Минијатуризација: колку помало, толку подобро!

- ❖ Мобилните телефони стануваат се потенки
- ❖ Лаптопите се полесни
- ❖ ...
- ❖ Продуктите „извршуваат повеќе функции колку што се „помали“
- ❖ **СО МИНИЈАТУРИЗАЦИЈА ДО МУЛТИФУНКЦИОНАЛНОСТ** (основен принцип!)

Скалирачки закони

Едноставен начин на проценување како некое конкретно својство ќе се промени при промена на димензионалноста!



Волумен:

$$V = htl \propto D \cdot D \cdot D \propto D^3$$

Површина:

$$S = 2(ht + tl + hl) = 2(D^2 + D^2 + D^2) \propto D^2$$

Површина/волумен:

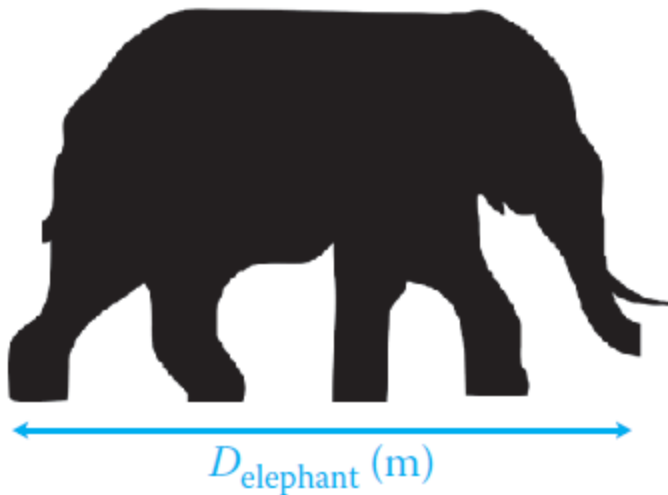
$$S/V = \frac{D^2}{D^3} \propto \frac{1}{D}$$

Скалирачки закони слон vs. болва

$$S/V = \frac{D^2}{D^3} \propto \frac{1}{D}$$



D_{flea} (mm)



D_{elephant} (m)

слон:

$$S/V \propto 1 \text{ m}^{-1}$$

болва:

$$S/V \propto 1/1 \text{ mm} = 10^3 \text{ m}^{-1}$$

Скалирачки закони слон vs. болва

$$\text{сила} \propto D^2$$

$$\text{маса} \propto D^3$$

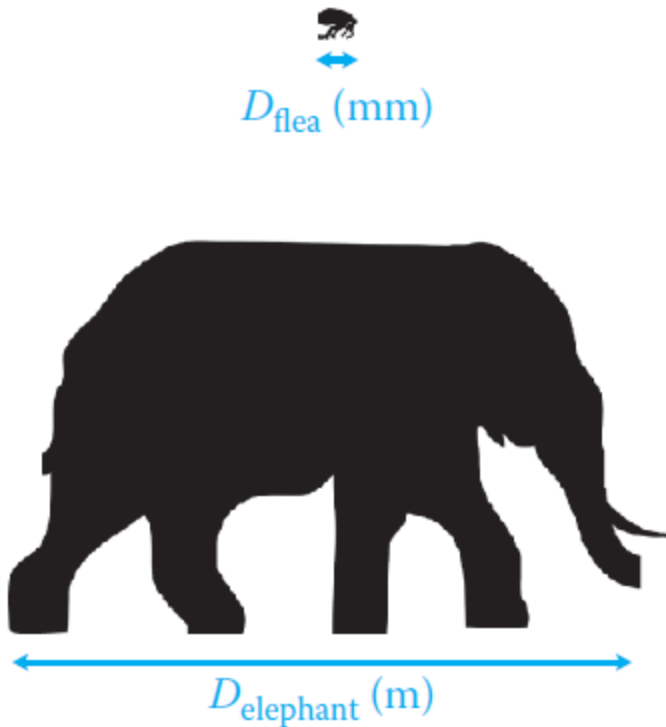
$$\text{сила} / \text{маса} \propto D^2 / D^3 \propto 1/D$$

слон:

$$\text{сила} / \text{маса} \propto 1/D \propto 1 \text{ m}^{-1}$$

болва:

$$\text{сила} / \text{маса} \propto 1/D \propto 10^3 \text{ m}^{-1}$$



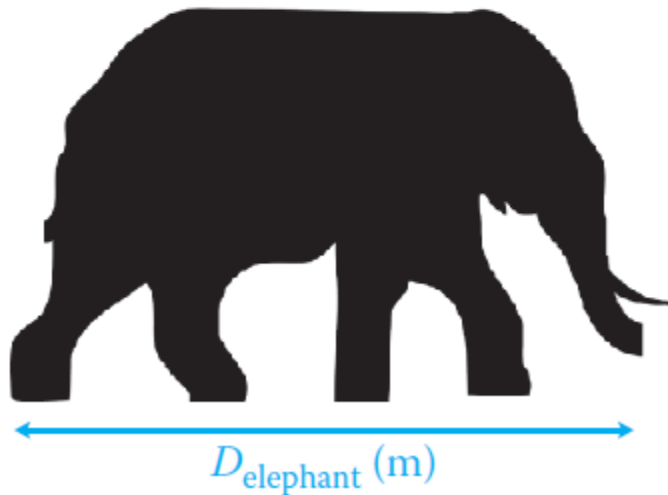
Скалирачки закони слон vs. болва

Груб индикатор за тоа колку високо
може да скокаат слонот и болвата!

слон: сила / маса $\propto 1 \text{ m}^{-1}$ **Не може!**
болва: сила / маса $\propto 10^3 \text{ m}^{-1}$ **Може, стотици пати
повисоко во однос
на нејзината должина!**



$D_{\text{flea}} \text{ (mm)}$

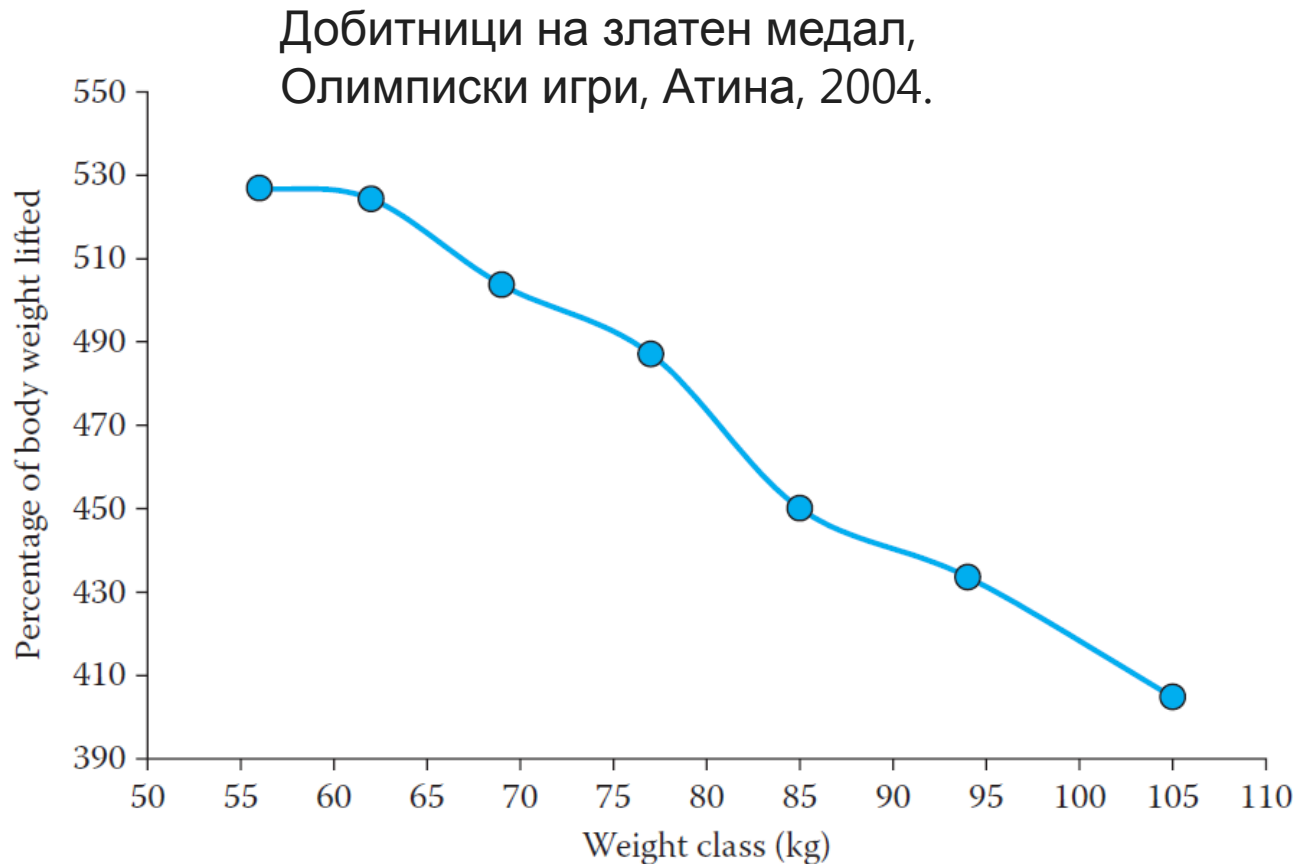


Уреди со мали димензии може да
бидат поефективни во однос на
нивните макроскопски аналози!

Сила/маса во случај на наномашина
и болва!

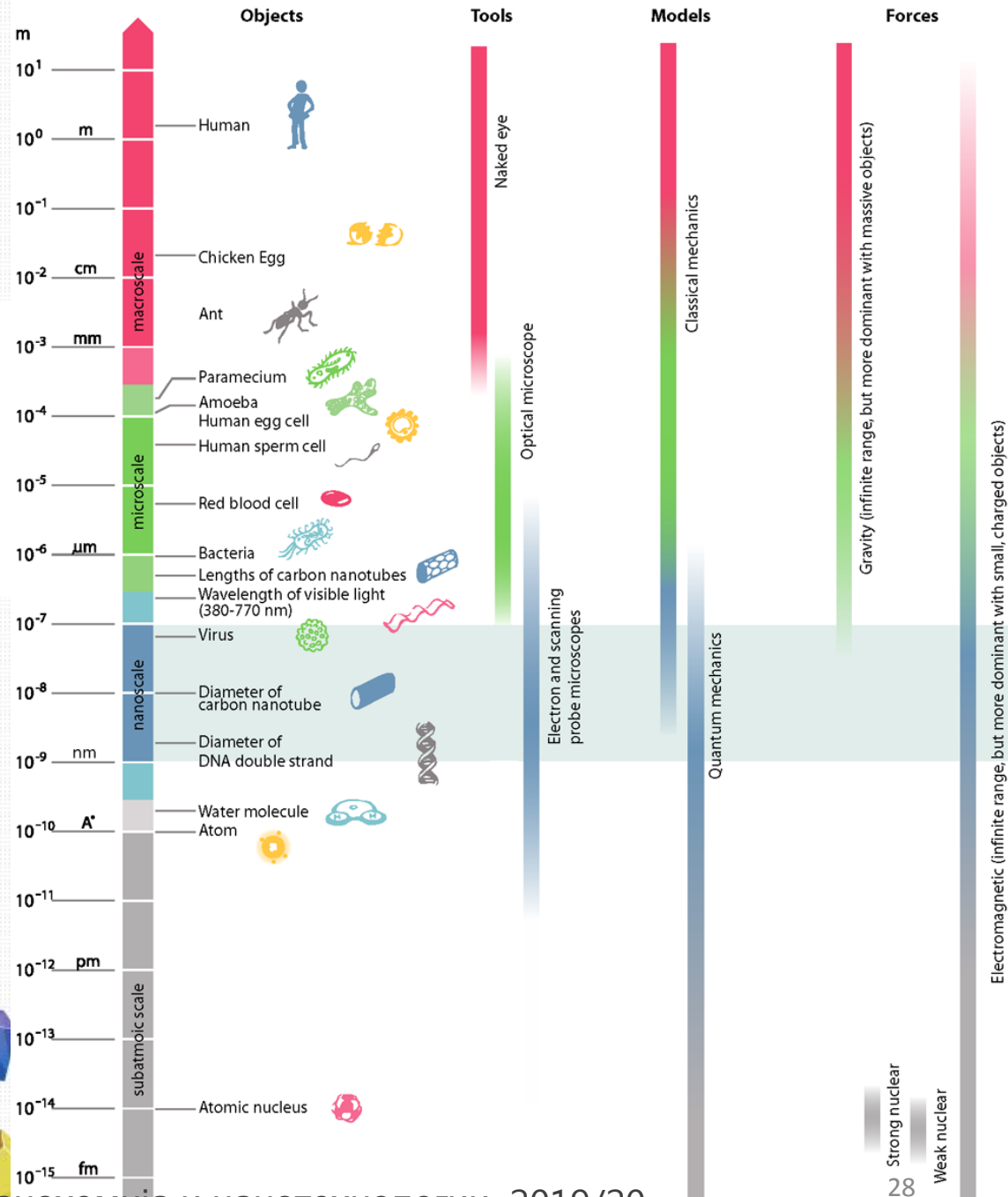
Закони на скалирање

Предноста од скалирање е очигледна
и во случајот на човекот!



Дијаграм на скали:

- Репрезентативни примери
 - Алатки
 - модели и
 - сили
- карактеристични за конкретниот тип на скала





Атоми – основни „Лего коцки“

(c) 1998
Kremer Paul

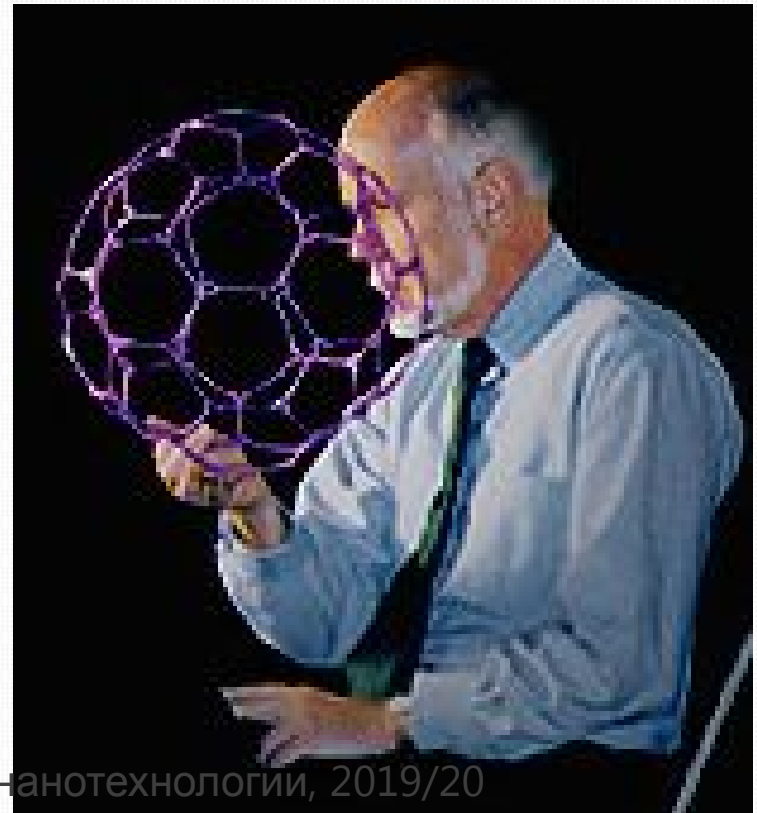


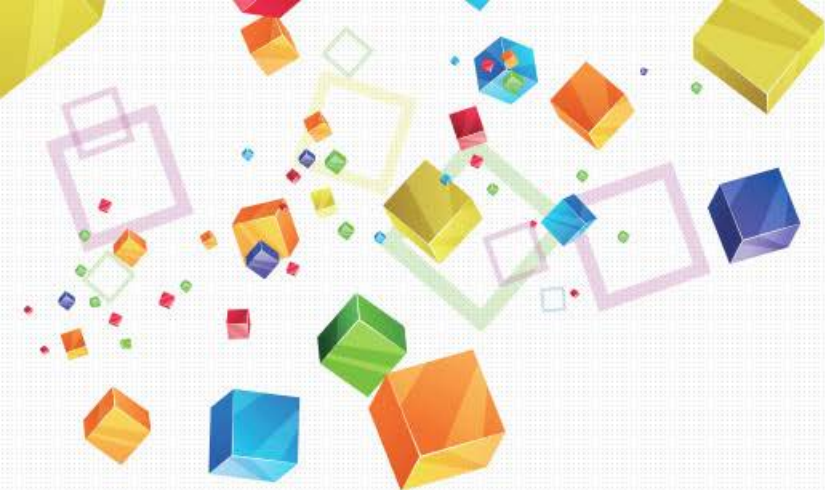
Дали после нанотехнологијата ќе следи пикотехнологија?

“Nanotechnology is the builder’s final frontier.”

Richard Smalley

1996 Nobel Laureate in Chemistry, Rice University





Наноматеријали?

Структури чии својства зависат од нивната големина која е помала од 100 nm најмалку долж една насока.

Класификација според бројот на димензии на наноскала:



Во терминологијата на полупроводници

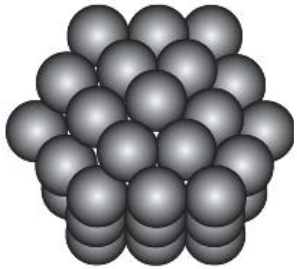


Тридимензионални (3D)	Дводимензионални (2D)	Еднодимензионални (1D)
квази-0-димензионални	квази-1-димензионални (1D)	квази-2-димензионални (2D)
наночестички квантни точки Нанопори	наножици наностапчиња нановлакна наноцевки	тенки филмови квантни јами суперрешетки

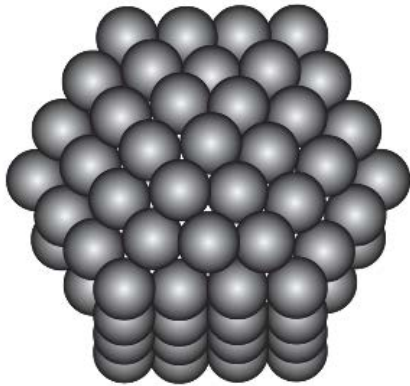
Тридимензионални наноматеријали



13 атоми
(12 на површината)



55 атоми
(42 на површината)



147 атоми
(93 на површината)

**Помал број атоми во честичката,
поголем удел на површинските атоми!**

НАНОЧЕСТИЧКИ ($d \sim$ неколку nm - 100 nm):

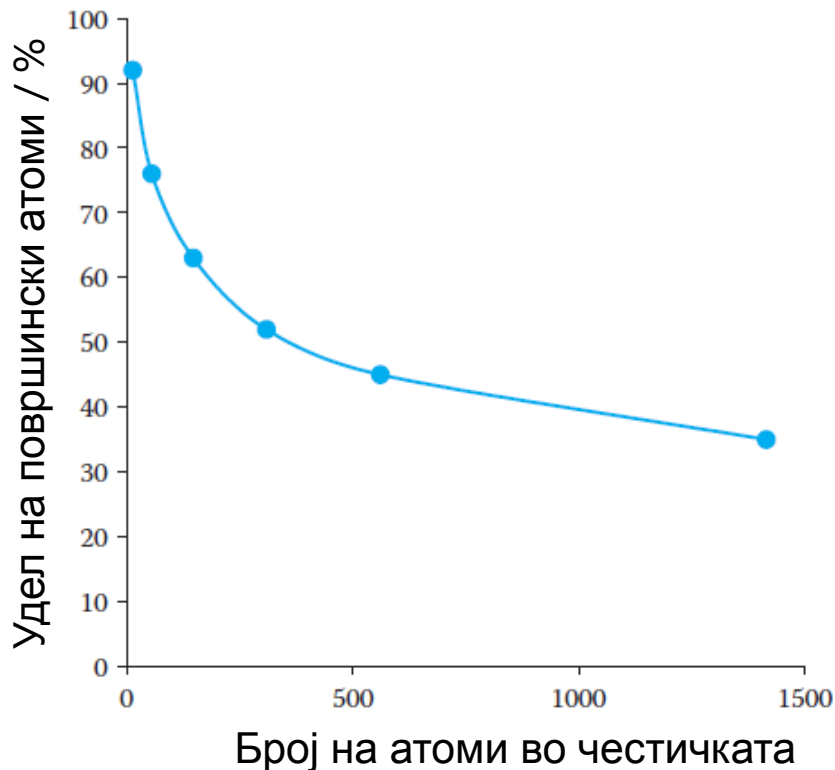
- Монокристални, поликристални, аморфни
- За конкретен тип материјал, кристалната структура на честичката не мора да е иста со структурата на макроструктурниот аналог.
- Метал, полупроводник, изолатор
- Специфични физички и хемиски својства
- Голем однос меѓу површината и волуменот ($\sim 1/d$)

Тридимензионални наноматеријали

НАНОЧЕСТИЧКИ

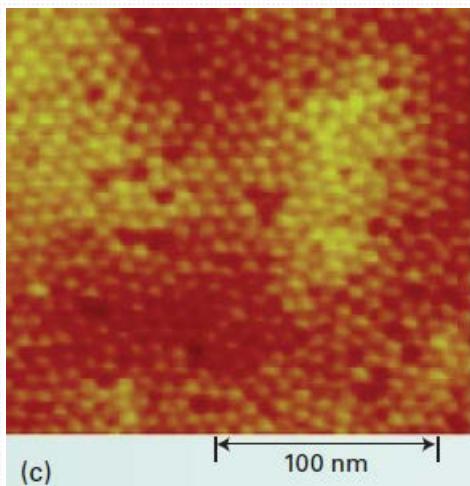
($d \sim$ неколку nm - 100 nm):

- Физичките карактеристики на честичките може да влијаат на начинот на кој тие меѓу себе взаеMODEЈСТВУВААТ, како и со другите супстанции
- Најчесто наночестичките си взаеMODEЈСТВУВААТ со ван дер Ваалсови сили однесувајќи се практично како атоми
- Хемиски пореактивни

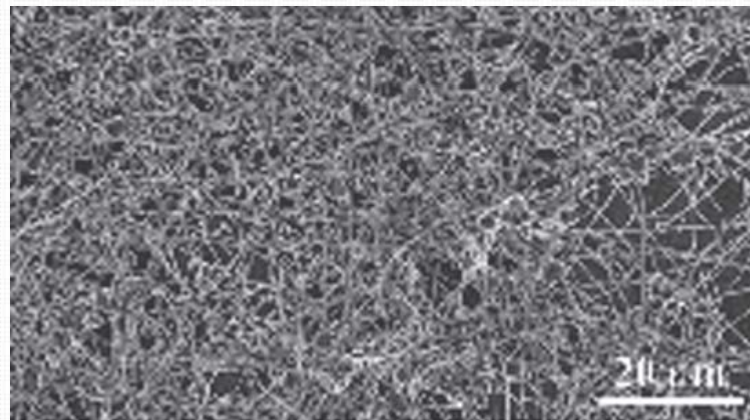


Помал број атоми во честичката, поголем удел на површинските атоми!

Тридимензионални наноматеријали



Квантни точки врз полимер

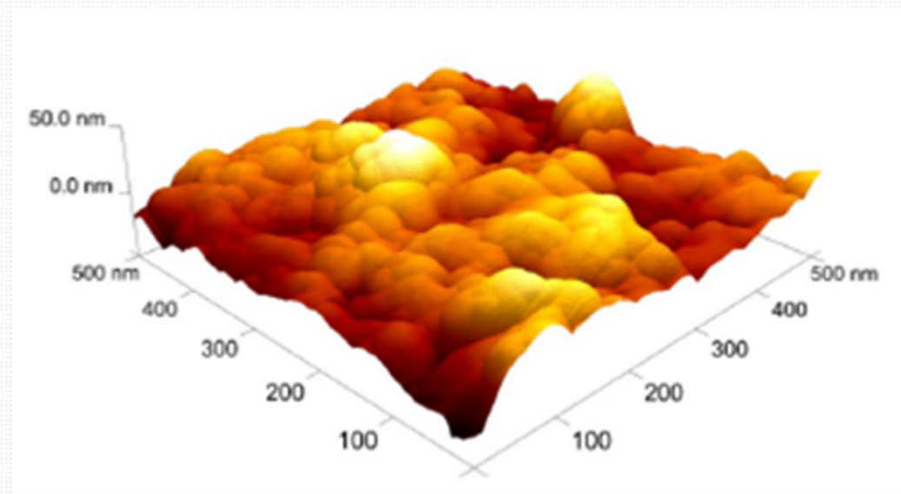
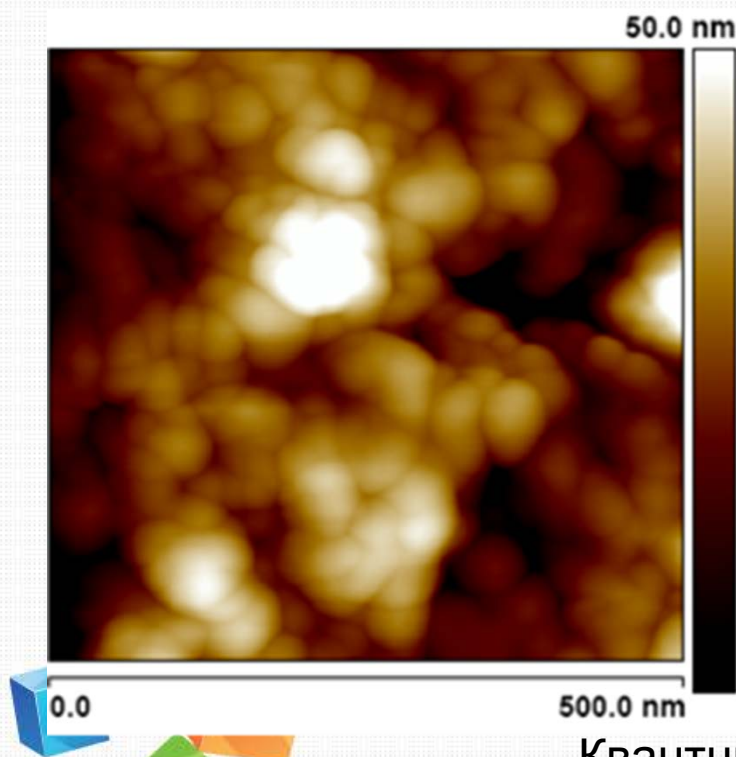


Порозен SiO₂

Порозен SiO₂

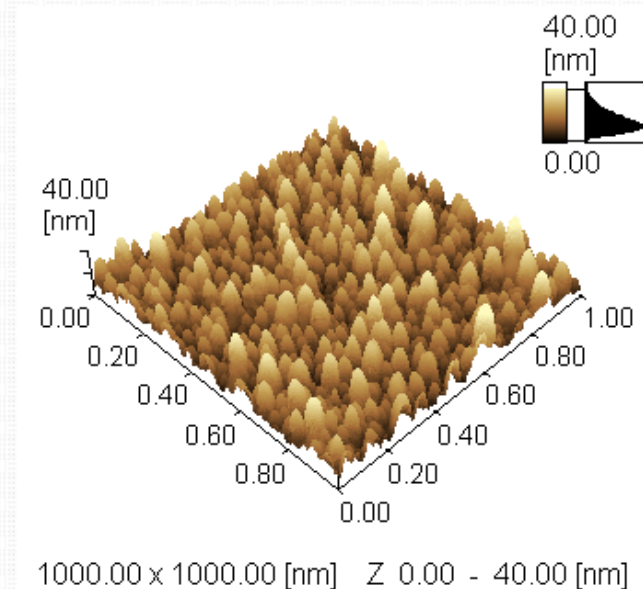
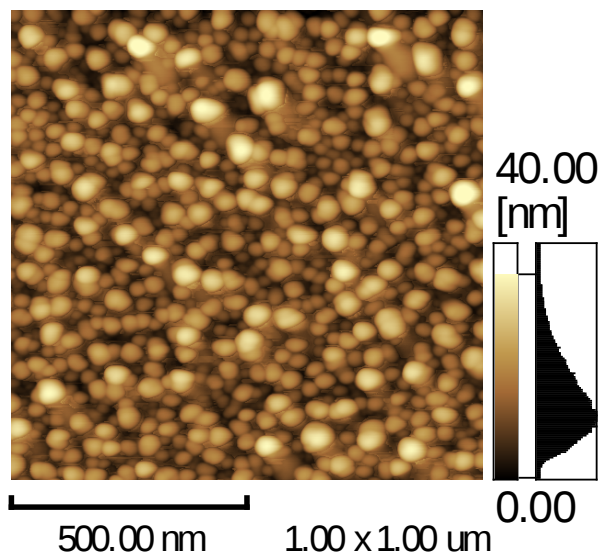


Тридимензионални наноматеријали



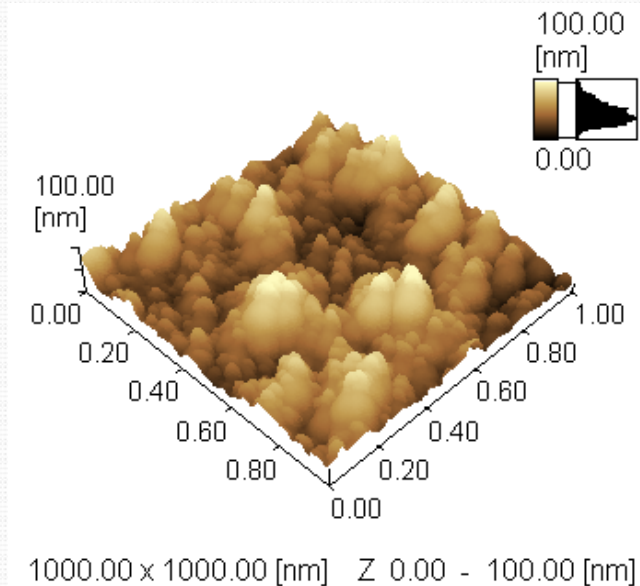
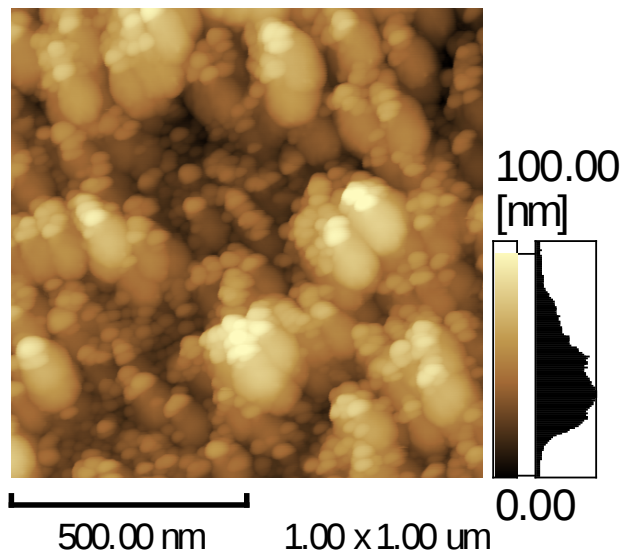
Квантни точки од CuInS₂

Тридимензионални наноматеријали



$\text{Ag}_2\text{O}@\text{Ag}$ core-shell NPs

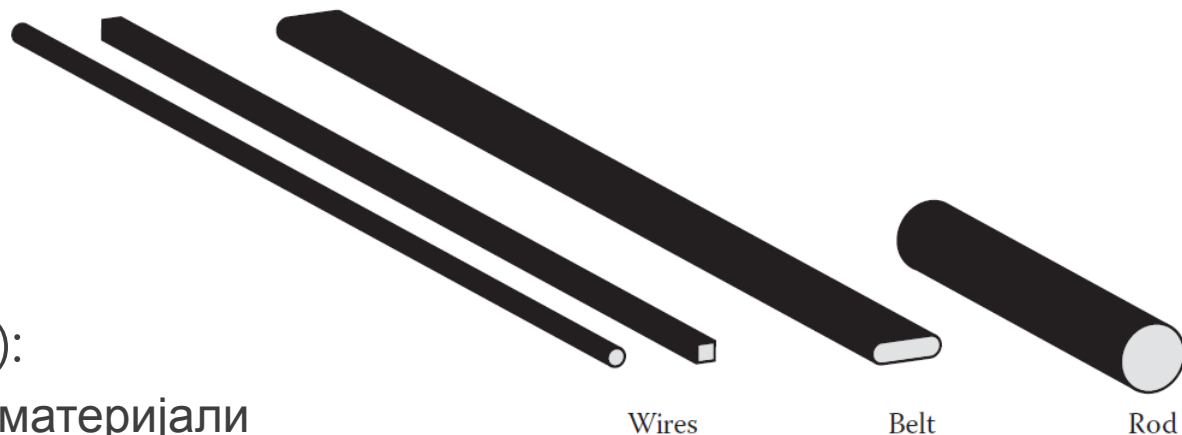
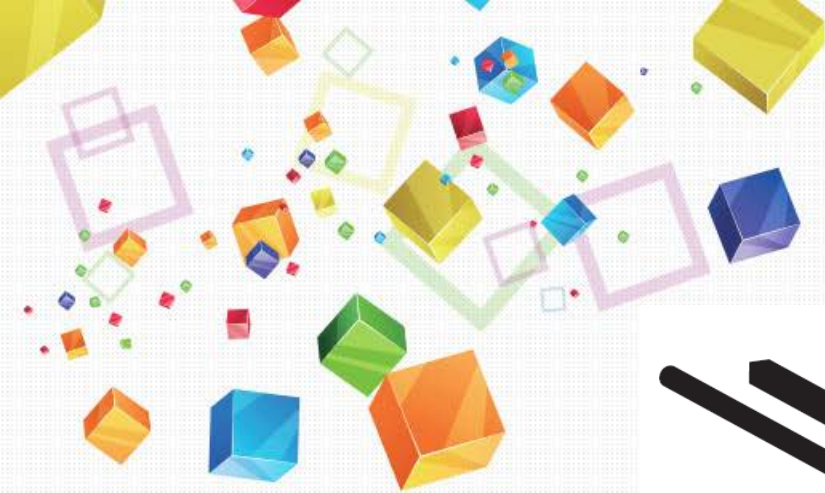
Тридимензионални наноматеријали



Ag core NPs



Двостензионални наноматеријали



НАНОЖИЦИ

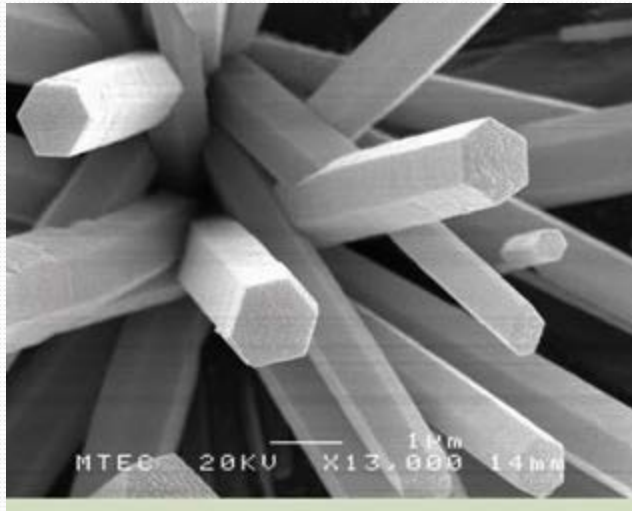
($d \sim$ неколку nm - 100 nm):

- Двостензионални наноматеријали
- Специфични физички и хемиски
- Најчесто имаат кристална структура
- Метал, полупроводник, изолатор, суперспроводник, полимер
- Голем однос меѓу должината и дијаметарот
- Идеални системи за изучување како димензиите влијаат врз електричните и механичките својства на материјалите!

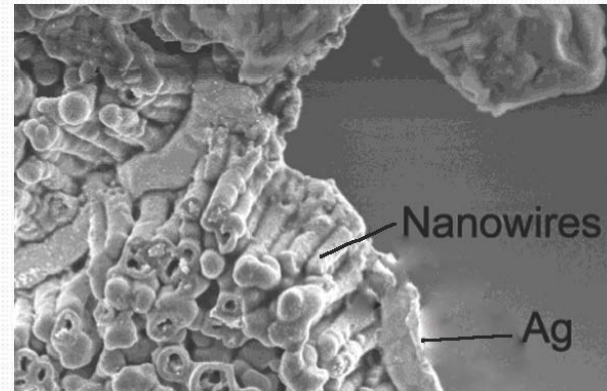
ЖИЦИ:

- Широко распространети
- примена при пренос на електричество
- ја овозможуваат интеракцијата меѓу електронските уреди неопходна за побрзи, помали и помоќни компјутери

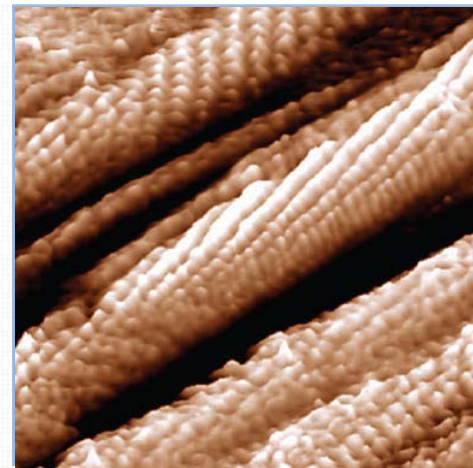
Дводимензионални наноматеријали



Наностапчиња од ZnO

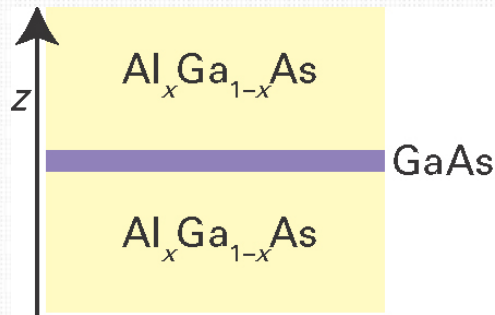


Наножици од Ag

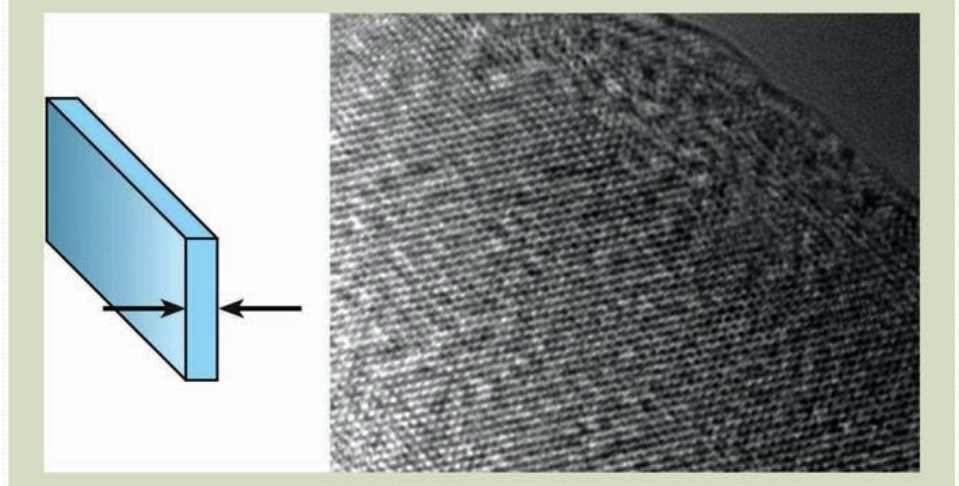


Кластер од јаглеродни наноцевки

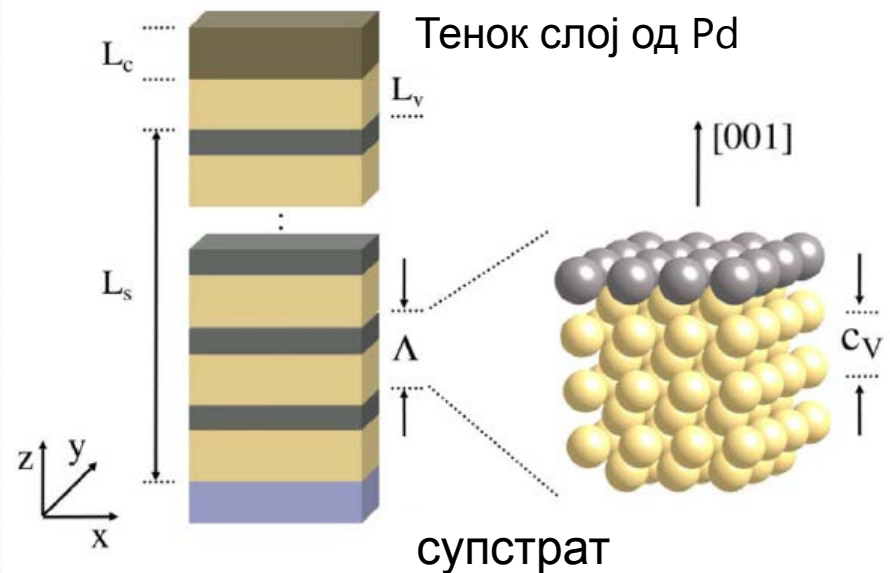
Еднодимензионални наноматеријали



ПОЛУСПРОВОДНИЧКА
КВАНТНА ЈАМА



ТЕНОК ФИЛМ ОД MoS_2



СУПЕРРЕШЕТКА

Наноматеријали:

НАМЕРНО ПОДГОТВЕНИ:

- ❑ Со помош на соодветна експериментална постапка

НЕНАМЕРНО ДОБИЕНИ:

- ❑ Наноматеријали кои се среќаваат во природата
 - протеини
 - вируси
 - честички добиени при вулкански ерупции
- ❑ Наноматеријали добиени со одредени човечки активности, но не со намера:
 - наночестички добиени при согорување на горивата

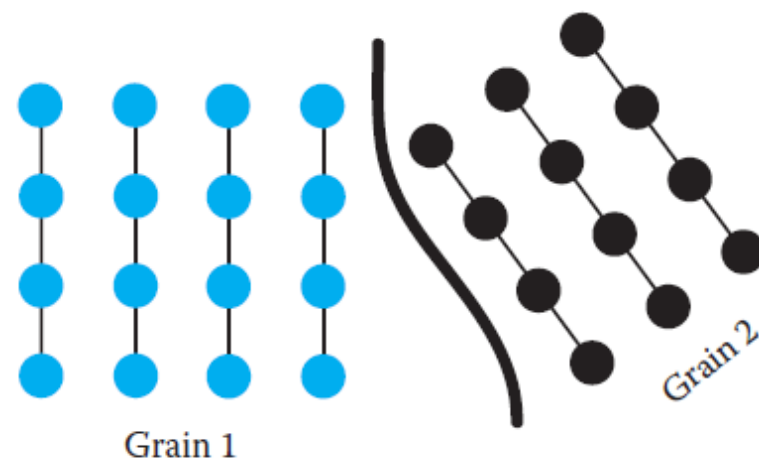
Не се вклучени во дефиницијата за нанотехнологија!



Наноструктурен материјал?

- Средена внатрешна структура на наноскала.
- Нанопорозни, нанокристални, нанокомпозитни, хибридни материјали
- Поразлични својства од соодветните масивни материјали.

Дизајн на нови материјали со специфични функции, експлоатирајќи ги сопствените својства на наноматеријалите!



Како стигнавме до тука?

Нови научно-истражувачки алатки!

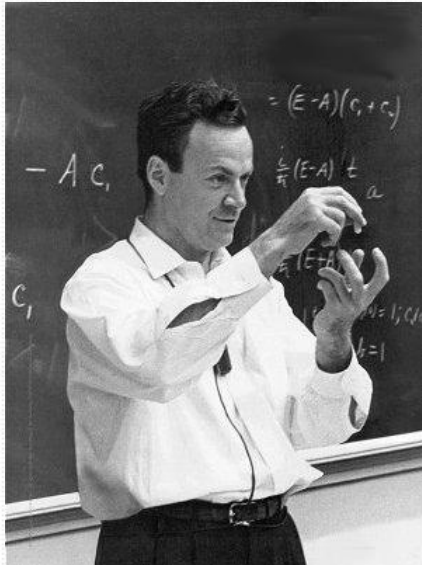
**Како што се менуваат алатките,
така се менува и она што со нивна
помош можеме да го видиме!**

НАУКАТА Е ДИНАМИЧНА!

Визионери на наноразмислувањето

Би сакал да опишам едно подрачје од науката, во кое многу малку е направено, но во кое многу нешта, во принцип, можат да се направат. Ова подрачје би можело да ни каже многу за чудните феномени кои се случуваат во комплексни ситуации.

Понатаму, она што е особено важно е дека би имало огромна примена во техниката. Сакам да зборувам за проблемот поврзан со манипулирање и контролирање на работите на мала скала. Колку што почесто го спомнувам ова, луѓето ми кажуваат за минијатуризацијата и до каде таа е стигната денес. Ми кажуваат за електрични мотори со големина на нокт на вашиот мал прст.

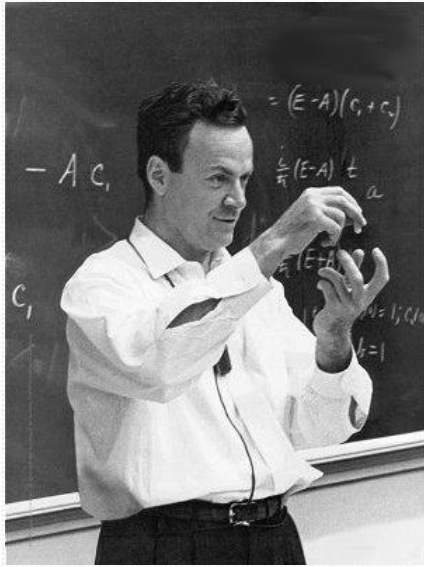


Richard Feynman, 1959

„There is Plenty of Room at the bottom“
(California Institute of Technology)

Билјана Пејова, Нанохемија и нанотехнологии, 2019/20

Визионери на наноразмислувањето



Richard Feynman, 1959

„There is Plenty of Room at the bottom“

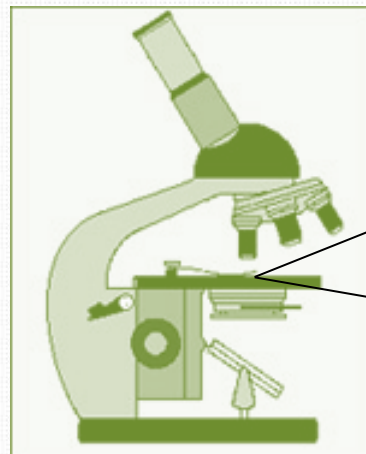
(California Institute of Technology)

Постои комерцијален уред, ми кажуваат, со помош на кој можете да напишете The Lord's Prayer на главата од игла. Но, тоа не е ништо, тоа е наједноставниот уред, колеблив обид во насока на она за што имам намера да дискутирам. Тоа е еден неверојатно мал свет. Во 2000 год. кога луѓето ќе погледнат назад, ќе се прашуваат зошто уште во 1960 некој не почнал сериозно да се движи во таа насока.

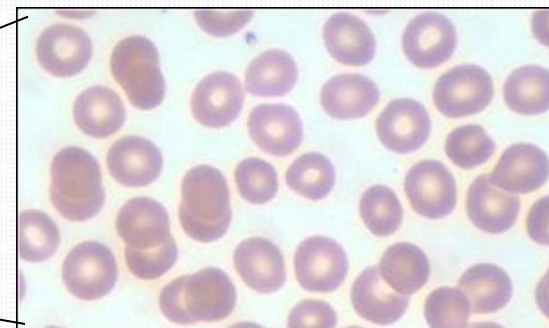
КАКО „ГЛЕДАМЕ“ НА НАНОСКАЛА?



Кога гледаме користејќи ја светлината...



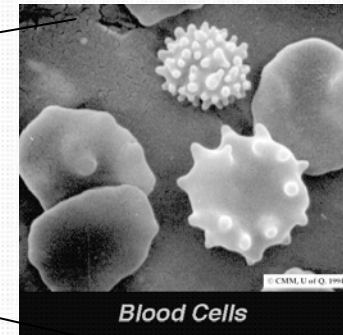
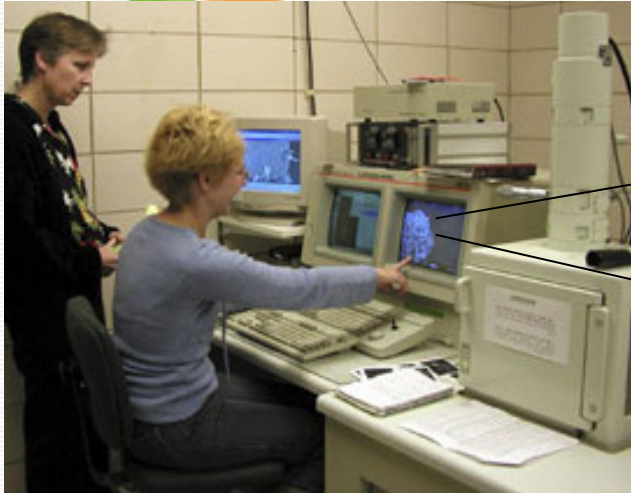
Оптички микроскоп
(зголемување до 1000x)



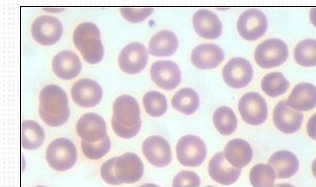
Црвени крвни клетки (400x)

- Резолуција: $\sim 200 \text{ nm}$
- Недоволно за карактеризација на наноструктури

Кога гледаме користејќи ги електроните....



(4000x)



(400x)

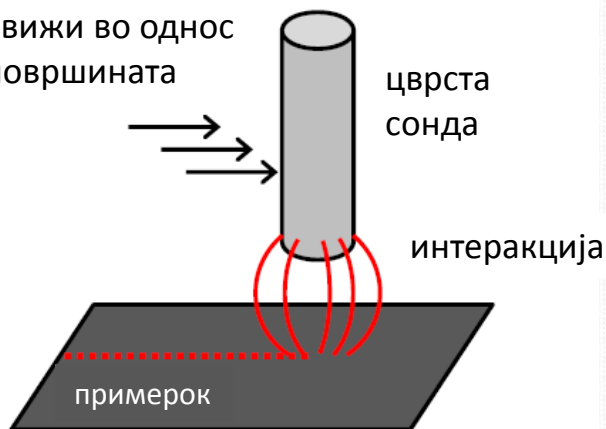
- Резолуција: $\sim 0,2 \text{ nm}$
- Електронска микроскопија :
 - Скенирачка електронска микроскопија (SEM)
 - Трансмисиона електронска микроскопија (TEM)

Кога гледаме користејќи цврста сонда (тенка игла)....

МИКРОСКОПИЈА СО СКЕНИРАЧКА СОНДА (Scanning Probe Microscopy, SPM)

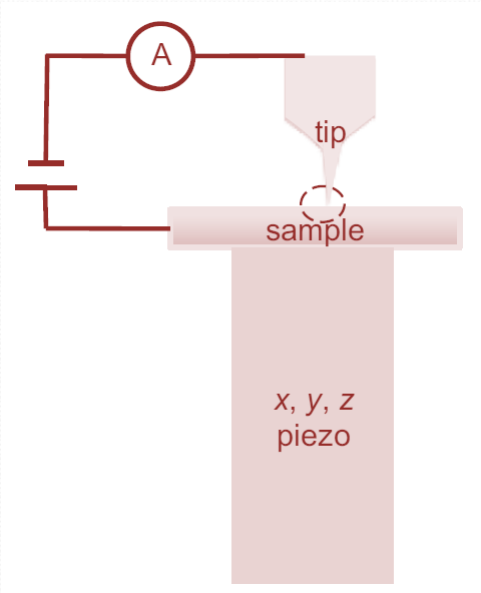
Потполно нов концепт на „гледање“ на наноскала
(Binning и соработниците)

Цврстата сонда
се движи во однос
на површината



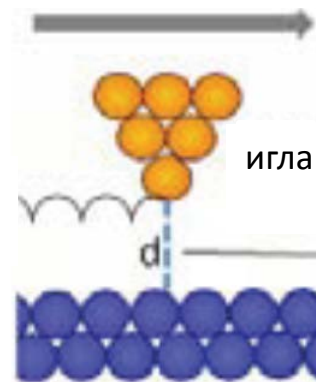
- Скенирачка тунелирачка микроскопија (Scanning Tunneling Microscopy, STM)
- Микроскопија со атомски сили (Atomic Force Microscopy, AFM)

Скенирачка тунелирачка микроскопија



$$d < 0,1 \text{ nm}$$

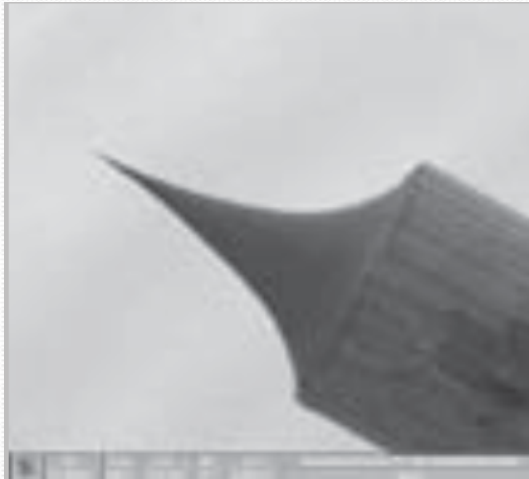
Насока на движење на металната игла



тунелирачка
струја

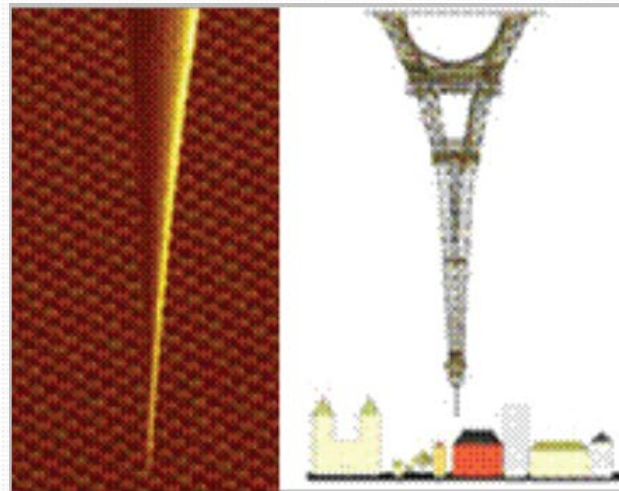
површината на
примерокот

Скенирачка тунелирачка микроскопија



STM игла:

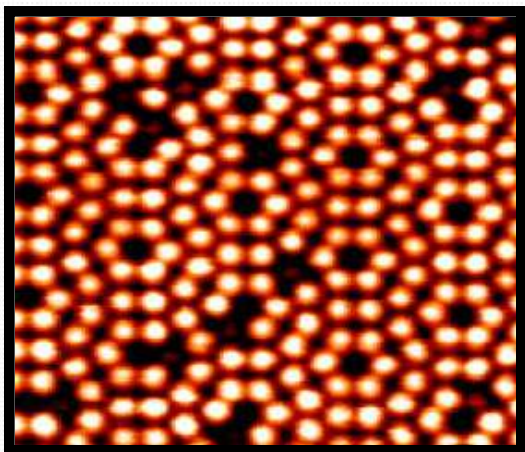
- спроводлива (W или Au)
- должина: ~ 3 mm
- најдобра резолуција: врвот на иглата – еден атом (идеален случај)



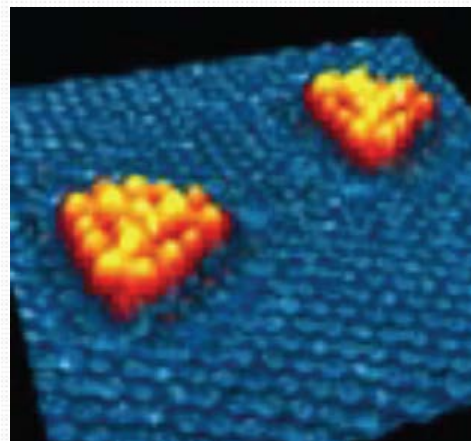
Аналогија: Ајфеловата кула
(со висина од 300 m)
0,01 mm над површината!

Скенирачка тунелирачка микроскопија

Површината на металите и полупроводниците
на атомска скала!



Атоми на Si



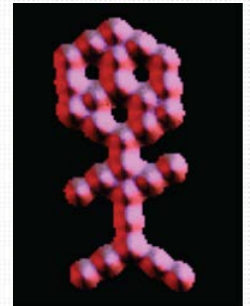
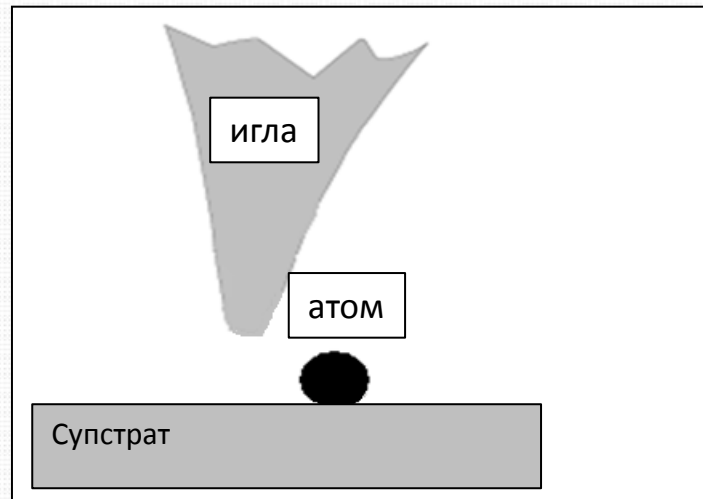
Нанокластери од MoS₂



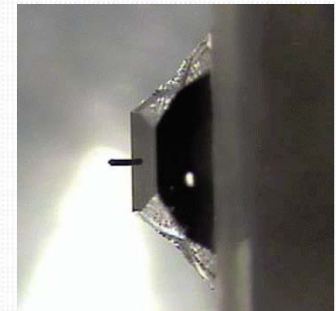
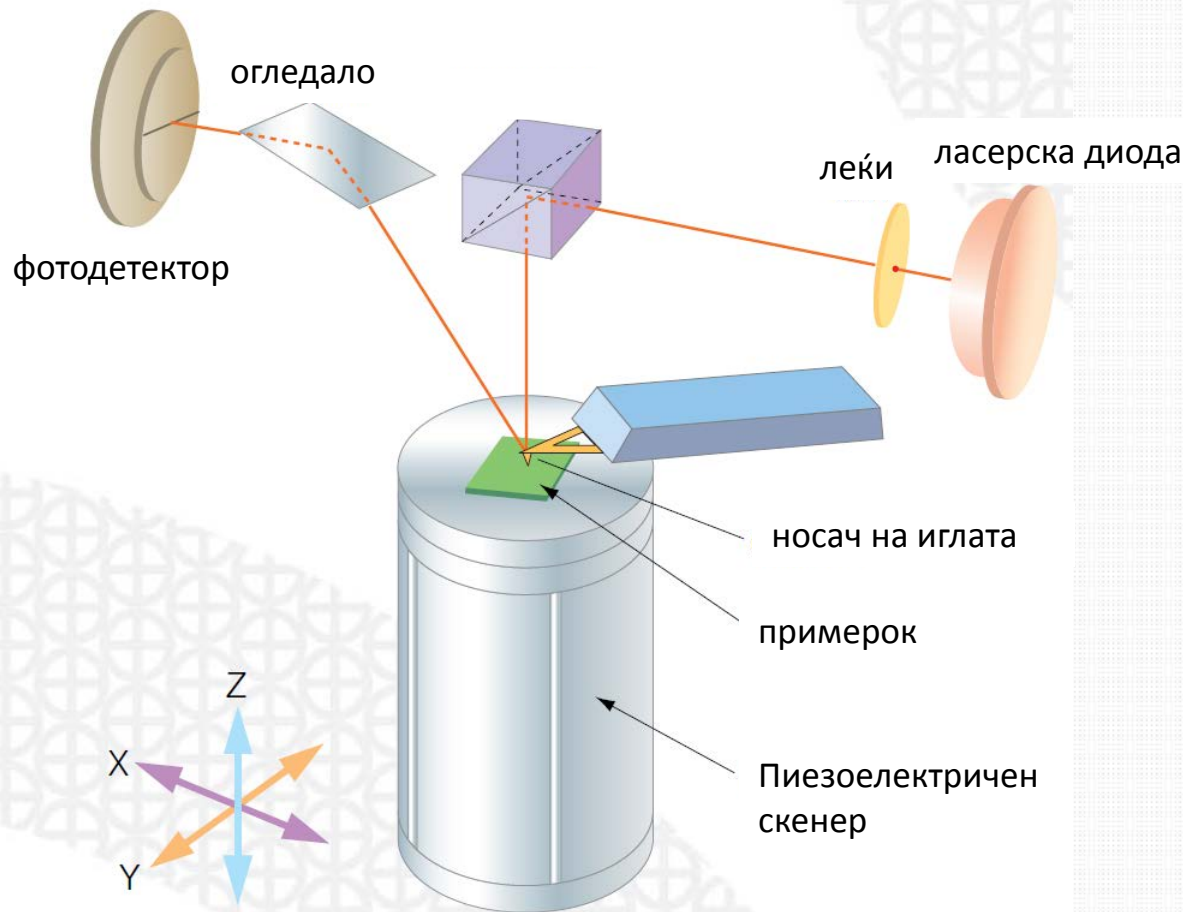
Скенирачка тунелирачка микроскопија

МАНИПУЛАЦИЈА НА АТОМСКА СКАЛА!

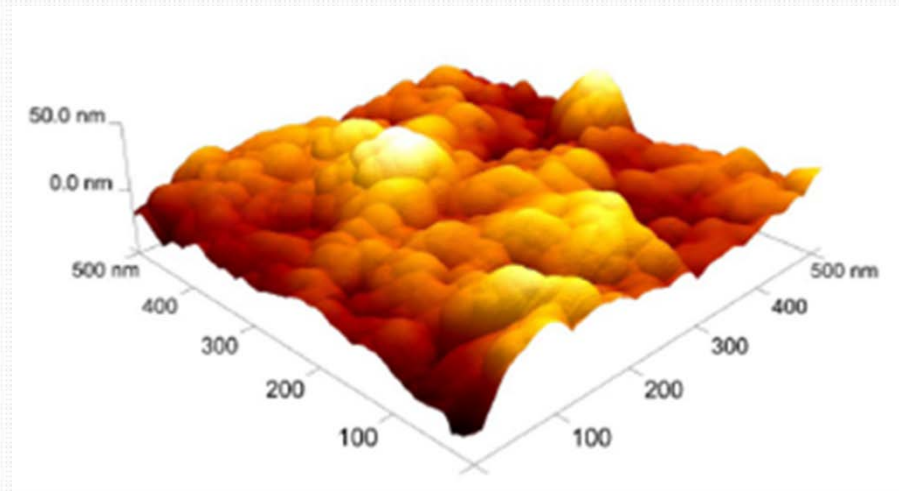
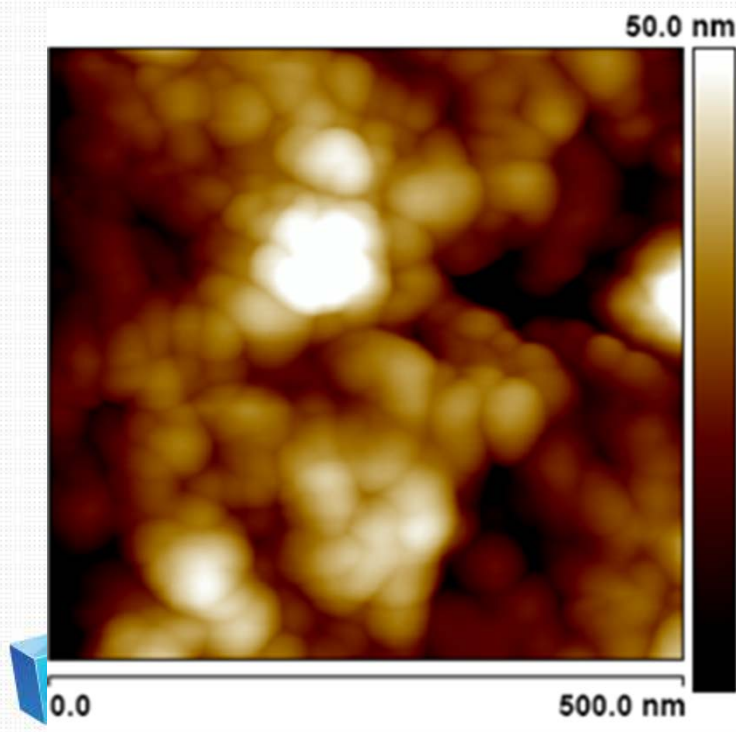
Чекор кон реализација на Фејнмановата визија за подготвување на структури според принципот „атом по атом“!



Микроскопија темелена на атомски сили



АФМ микрофотографии на тенок филм од CuInS_2



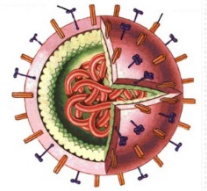
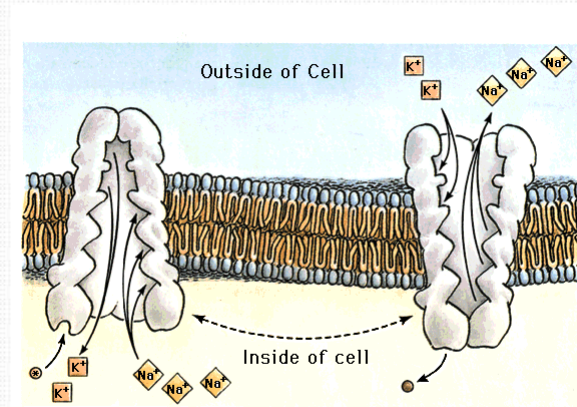
КАКВИ НАНОСТРУКТУРИ ПОСТОЈАТ ВО ПРИРОДАТА?



Биолошки наномашини во природата

Животот започнува на наноскала

- Молекуларни мотори (кинезин – протеин)
- Со помош на **јонски пумпи** K^+ јоните се внесуваат, а пак Na^+ јоните се изнесуваат од клетката
- **Вирусите** ги заразуваат клетките и се репродуцираат во клетката-домаќин

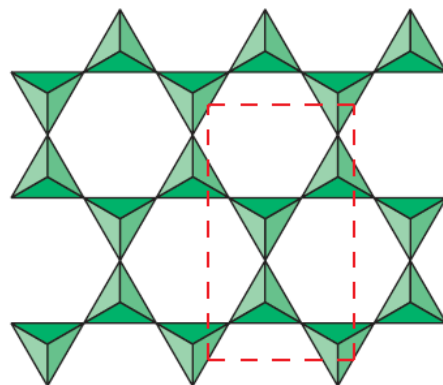
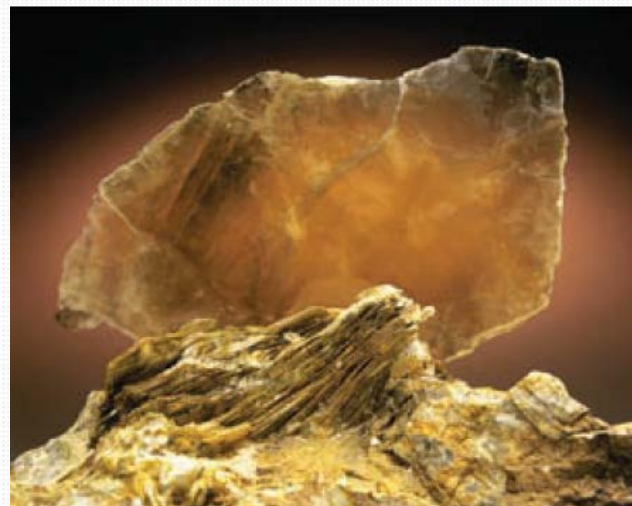


Наноструктурата на биолошките материјали се должи на:

- нивната супрамолекулска структура (десетина до стотина молекули организирани во форми и големини на наноскала)

Природни наноматеријали

- Наночестички од природни ерозии и вулкански активности
- Глини – силикатни слоести (2D) кристални структури (mica)
- Природни колоиди (млеко, крв, магла, желатин)



Единка од $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$ која се повторува

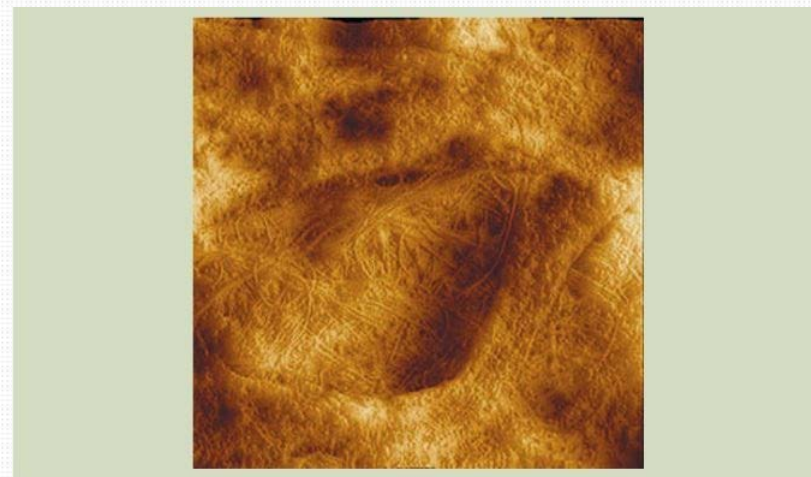
$(\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-})_n$ јон во минералот (со слеста структура) се образува со споделување по три О атоми на еден тетраедарски структурен мотив

Природни наноматеријали

Минерализирани природни материјали (школки, корали, коски)

- ✓ при креирањето на тридимензионалната архитектура од нанокристалните честички од CaCO_3 , протеините се однесуваат како механизам за нано-подредување
- ✓ извонредни физички карактеристики (јачина, отпорност кон компресија,...)

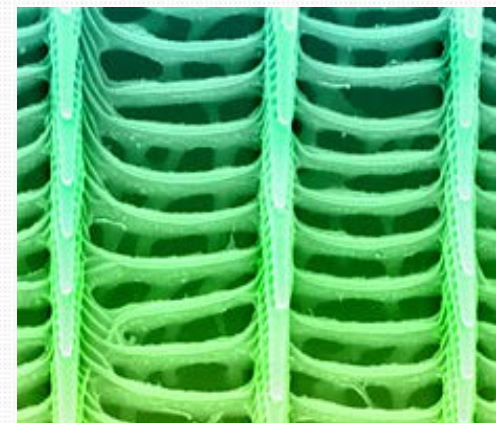
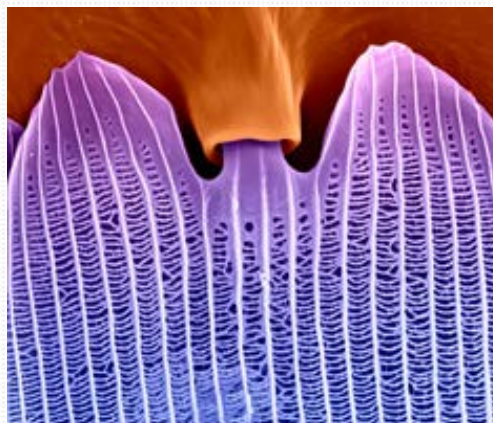
Школки:



АФМ на неминерализирана коска

Природни наноматеријали

Крилја на инсекти



1x зголемување на
крилата на пеперутката

220x зголемување

5000x зголемување

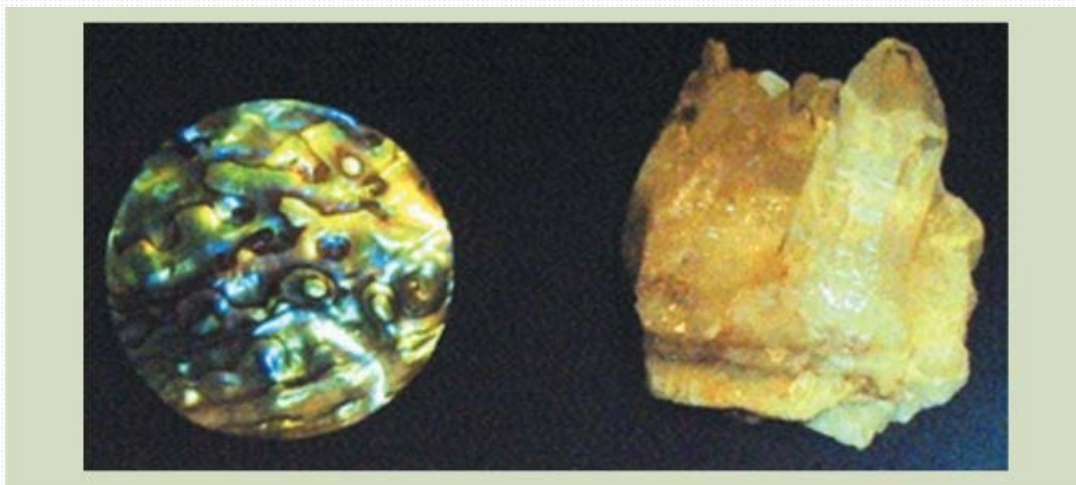
20000 x зголемување



- ✓ Прекрасни бои (како резултат на интеракцијата на наноструктурите од површината на крилјата со светлината)
- ✓ Фотонски кристали
- ✓ Иридесценција (прелевање на боите) при различен агол

Природни наноматеријали

- ❖ Материјали од типот на кожа, нокти, канџи, клунови, пердуви, рогови
- ❖ Хартија и памук
- ❖ Мрежа од пајак (инзвонредна јачина-супрамолекуларна организација на протеинските молекули на наноскала)
- ❖ Полускапоцени камења



Полускапоцен камен и кварц –
разлики темелени на наноструктура

Природни наноматеријали

Листови од лотус (Nelumbo)

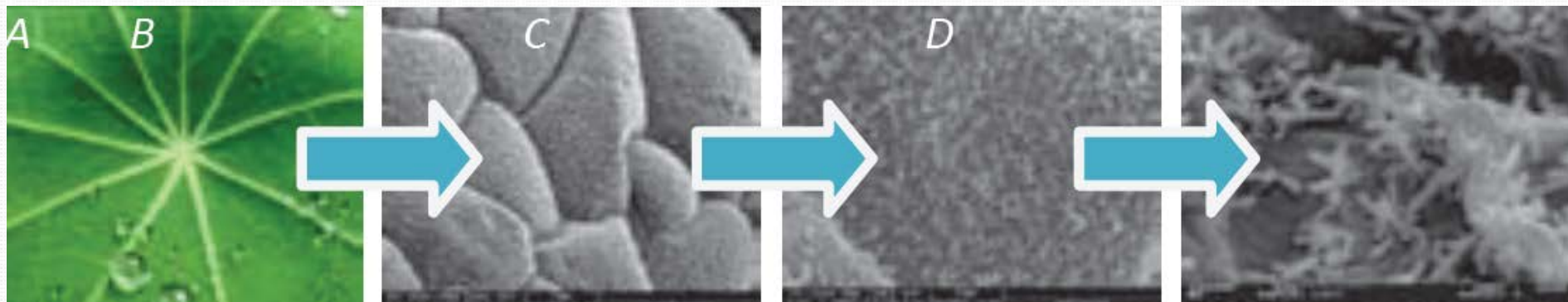


- ✓ Извонредна способност да останат чисти дури и во нечиста околина (во каква што, всушност, растат)
- ✓ ефект на „само-чистење“
- ✓ Инспирација за истражувачите да креираат синтетички површини имитирајќи ги прекрасните својствата на лотусот

Природни наноматеријали

○ Листови од лотус

ШТО Е НАНО ОВДЕ?

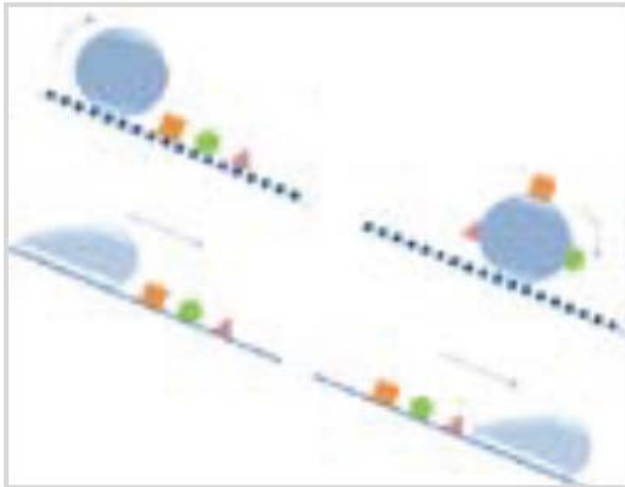


- ✓ Wilhelm Barthlott, 1997
- ✓ Ефект на „само-чистење“ (Лотус ефект) се должи на **комплексната наноструктура на површината**
- ✓ **Суперхидрофобна површина**

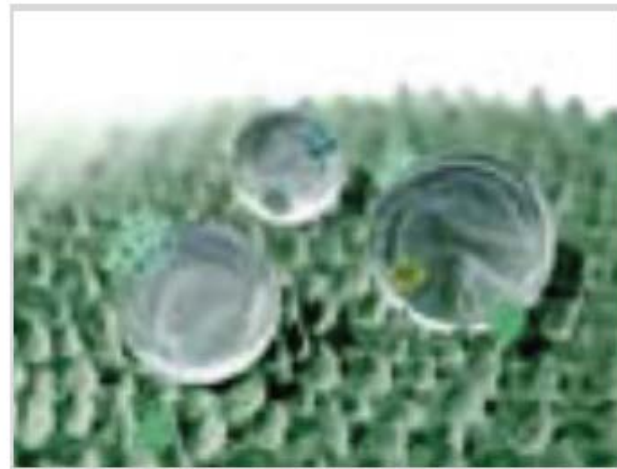


Природни наноматеријали

Листови од лотус



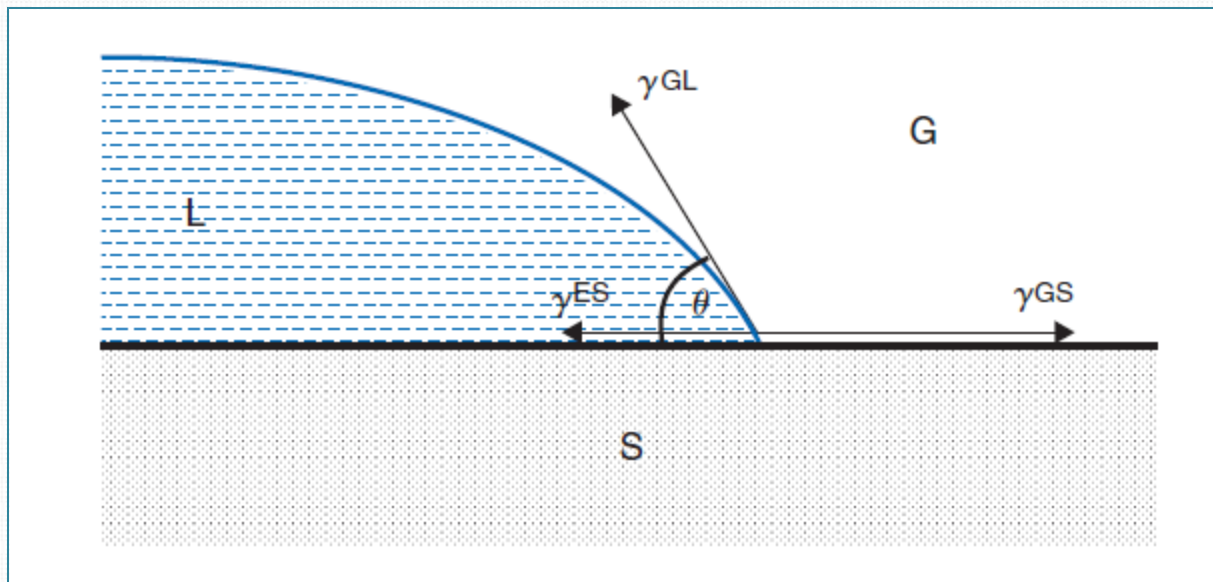
ШТО Е НАНО ОВДЕ?



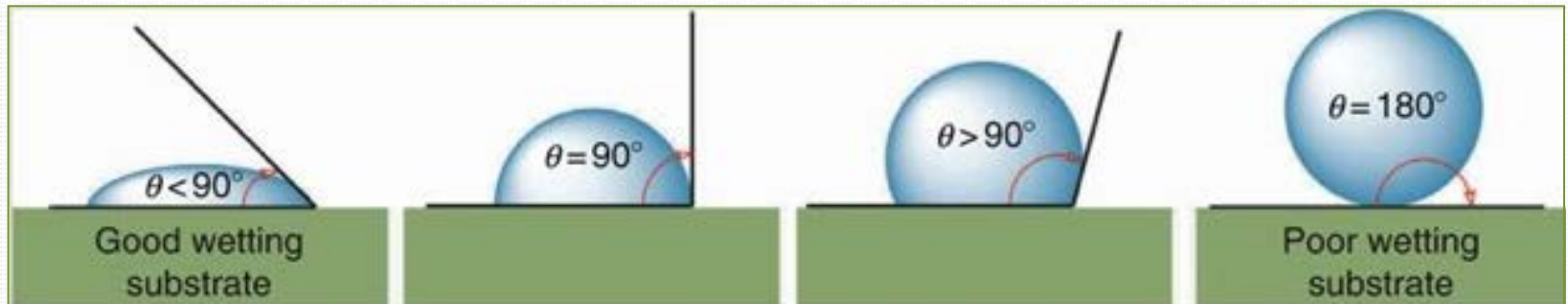
Капките вода:

- ✓ се со сферна форма и имаат тенденција да го минимизираат контактот со површината на листот.
- ✓ се тркалаат по површината и ја чистат од прашина и други нечистотии.

Капка течност (L) на рамна цврста површина (S) во контакт со воздухот (G) како трета фаза



Контактен агол (θ):
агол меѓу цврстата површина и тангентата на површината на течната фаза во тројниот интерфејс (образуван меѓу цврстата, течната и гасната фаза)

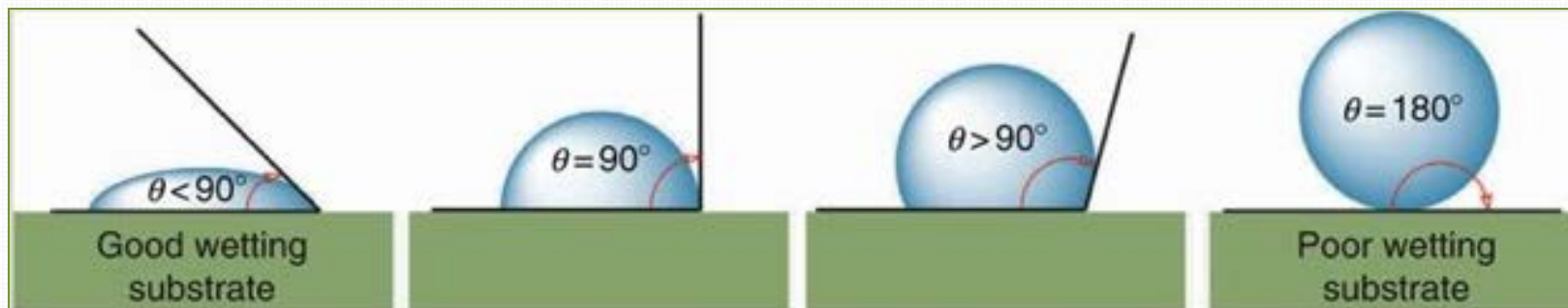


- ✓ Контактниот агол на некои површини со водата е многу голем, но може да биде и толку мал што не може да се измери.

Причина?

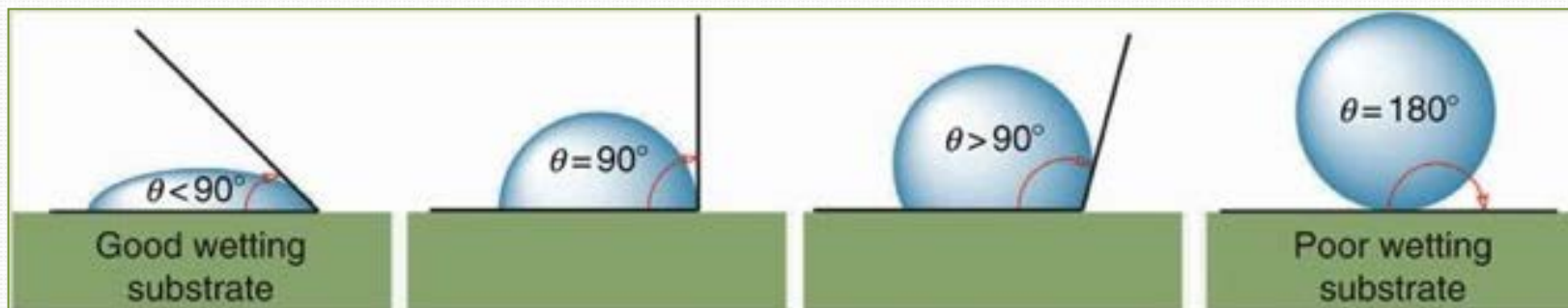
- ✓ Контактниот агол е во тесна врска со балансот на сили меѓу молекулите во течната капка (**кохезивни сили**) и оние меѓу молекулите од течната капка и цврстата површина (**адхезиони сили**).





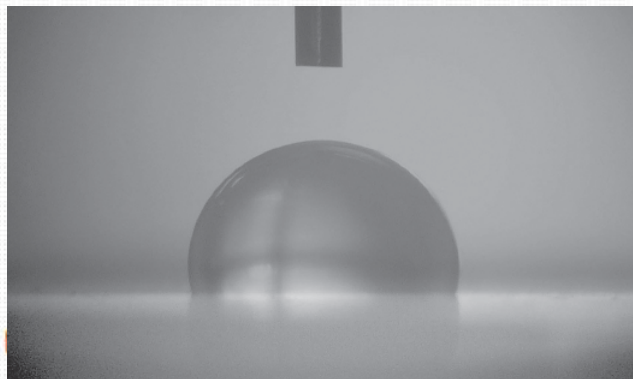
- ✓ **Силни адхезиони сили**, мал контактен агол, хидрофилна површина (т.е. лиофилна површина во генерален случај)
- ✓ **Слаби адхезиони сили**, голем контактен агол, хидрофобна површина (т.е. лиофобна површина во генерален случај)
- ✓ Мерење на контактниот агол – брз и едноставен тест за добивање квалитативни информации за хемиската природа на површината:
 - Мал контактен агол, површини кои имаат поларни групи (пр. OH^-)
 - Голем контактен агол, површини со неполярни групи (пр. полимерни површини) или површини на кои е нанесен органски слој



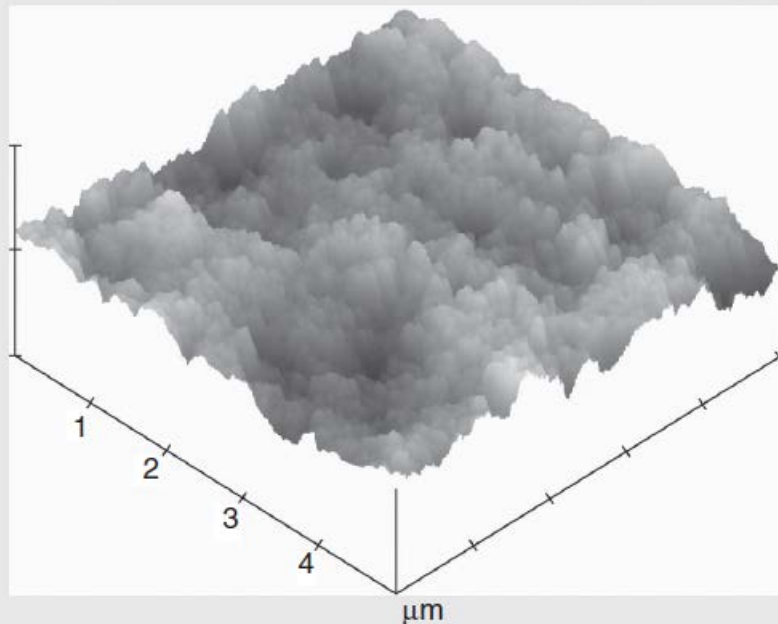


Ако $\theta < 90^\circ$, течноста
ја кваси цврстата
површина

Ако $\theta > 90^\circ$ ($\cos \theta < 0$), течноста
не ја кваси цврстата површина
 $\theta > 150^\circ$,
суперхидрофобни
цврсти површини



- ✓ Најголемиот регистриран контактен агол со водата изнесува 120° !
- ✓ Контактен агол од 180° не е регистриран, секогаш постои некаква интеракција меѓу течната и цврстата фаза!



АФМ микрофотографија на суперхидрофобна површина

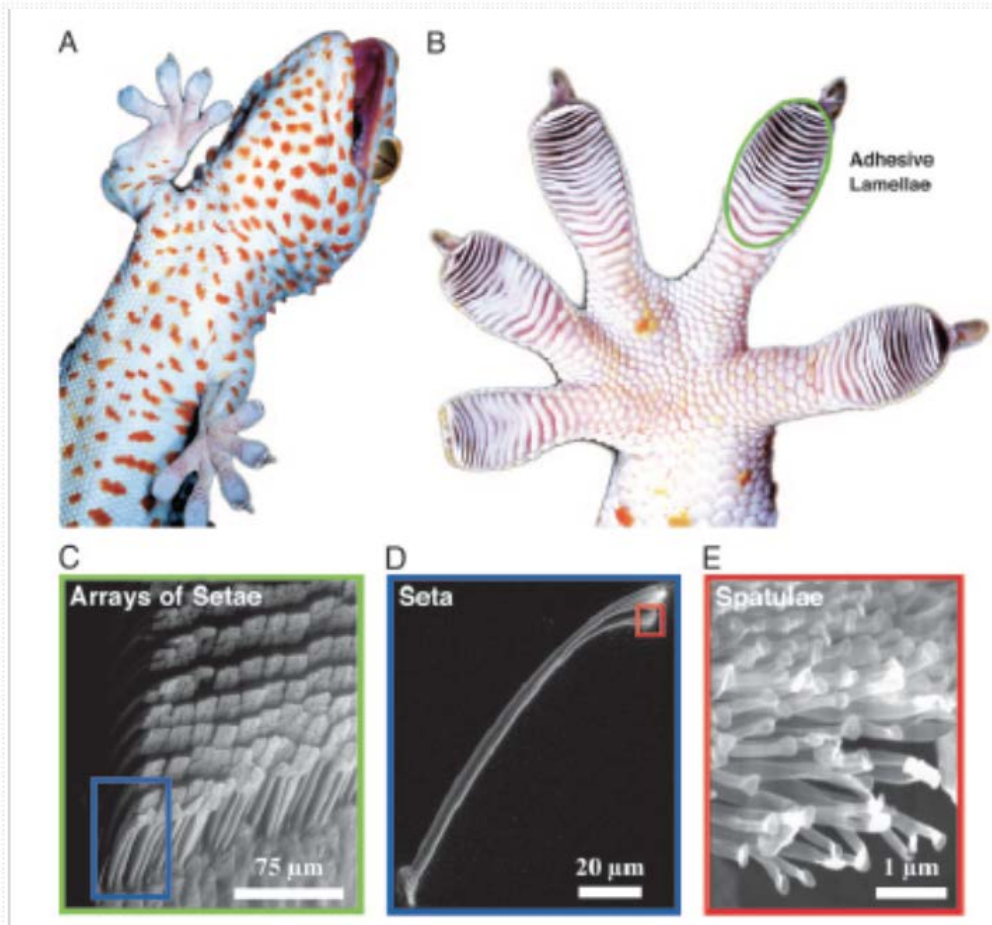
Иако, контактниот агол со супстратот е 75° , со нанесување на слој од нанокристали, постигнат е контактен агол од $160\text{--}170^\circ$.

- ✓ Контактниот агол зависи од хемиската природа на цврстата површина
- ✓ Но, површини со идентичен хемиски состав, но со различен степен на рапавост (**на наноскала**) се карактеризираат со различни контактни агли!
- ✓ **Наноструктурирана рапавост** – можност за креирање на суперхидрофобни површини од материјали кои инаку имаат мал контактен агол ($< 90^\circ$)
- ✓ Огромен научно-истражувачки интерес за суперхидрофобни слоеви заради нивните корисни (self-cleaning) својства (пр. во автомобилска и градежна индустрија).

Природни наноматеријали

○ Стапало на геко (мал гуштер од фамилијата Gekkonidae)

- ✓ Може да оди по било каква површина (мазна, рапава, нечиста, влажна) и ориентација
- ✓ При движење не излучува лепливи супстанци
- ✓ Воспоставува целосен контакт со површината



Природни наноматеријали

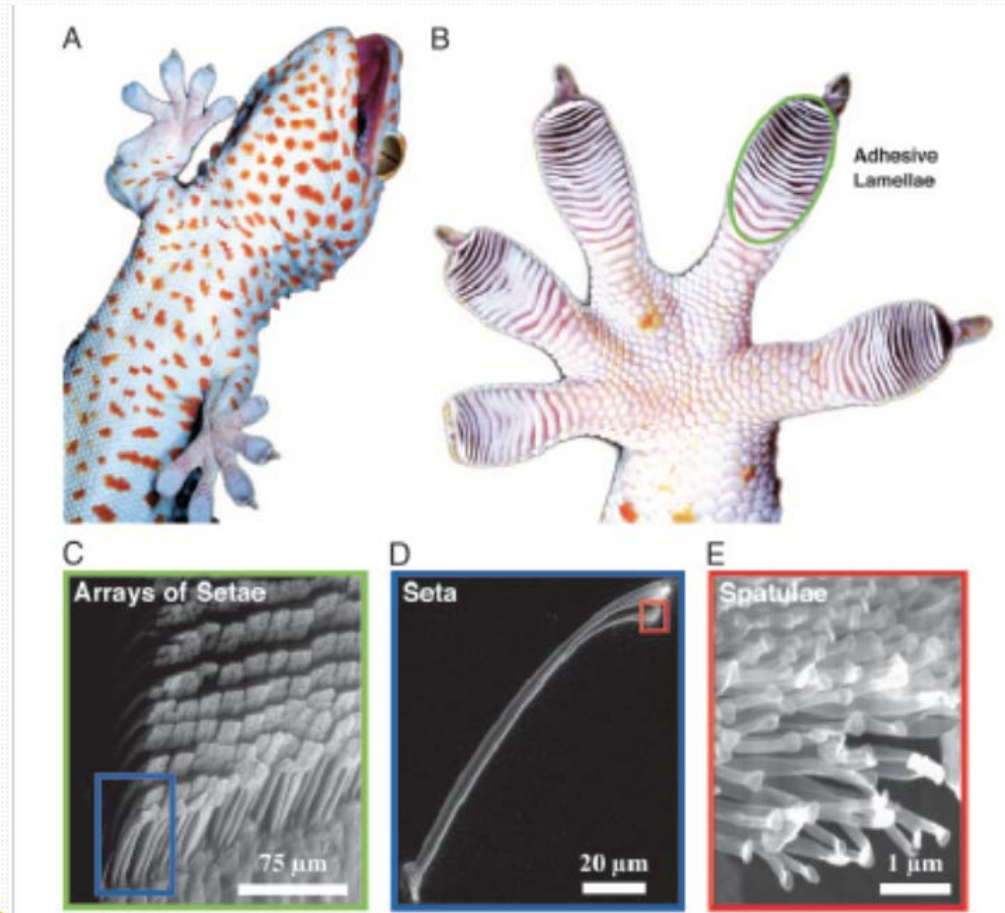
- Стапало на геко (мал гуштер од фамилијата Gekkonidae)

На што се должат способностите на геко?

Наноструктури (присутни во стапалото) кои:

- ✓ еноормно ја зголемуваат граничната површина
- ✓ доведуваат до силна адхезија (ван дер Ваалсови сили)

**Секогаш чисти стапала,
независно од површината по која
се движи!**



Природни наноматеријали

Инспирација за дизајнирање и добивање на нови (вештачки) материјали со радикално подобрени својства за разни апликации (соларни ќелии, текстилни материјали, системи за доставување на лекови, ...)!

БИОМИМЕТИКА

инженерство на вештачки материјали кои го имитираат однесувањето на природните материјали



Биомиметични материјали...	...инспирирани од
Полимери	Субструктура на бисери
Структурни елементи	Земја, лигаменти и коски
Електрична спроводливост	Јагули и нервен систем
Фотоемисија	Риби од длабоките мориња и светулки
Фотонски кристали	Пеперутки и крилја на птици
Хидрофобни кристали	Листови лотус и кожа од човек
Адехезивни	Стапало на геко
Структури со голем јачина	Пајакова мрежа
Вештачка интелигенција и компјутери	Човечки мозок

НАНОСТРУКТУРИ ТЕМЕЛЕНИ НА ЈАГЛЕРОД

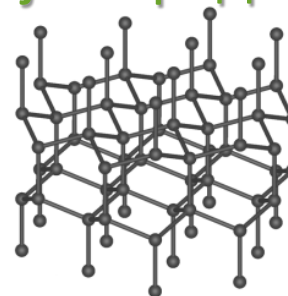
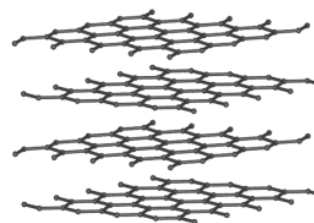
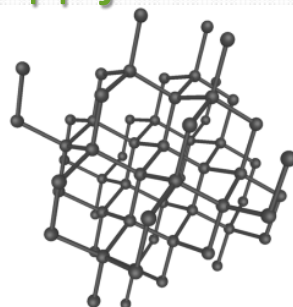


Алотропски модификации на јаглеродот:

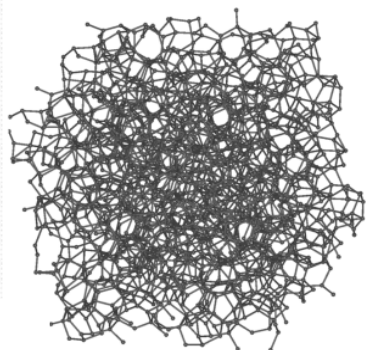
хексагонален
јаглерод

дијамант

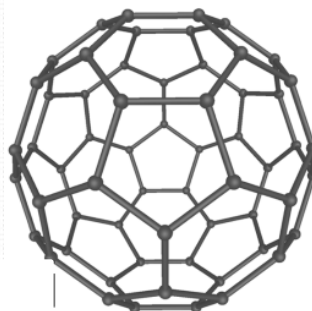
графит



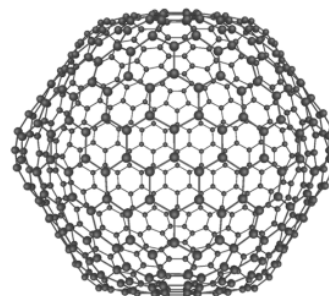
Аморфен јаглерод:



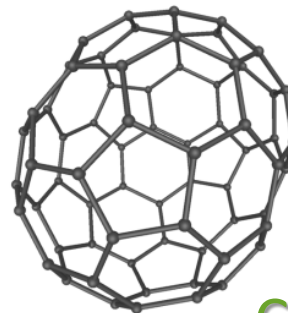
- ✓ активен јаглен
- ✓ минерален јаглен
- ✓ кокс
- ✓ чад



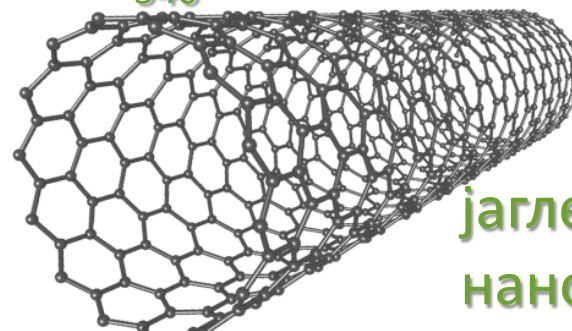
C_{60}



C_{540}



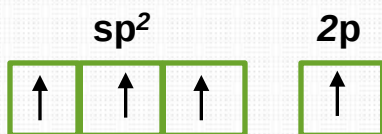
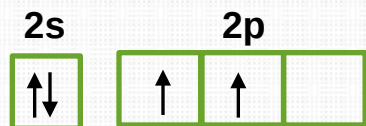
C_{70}



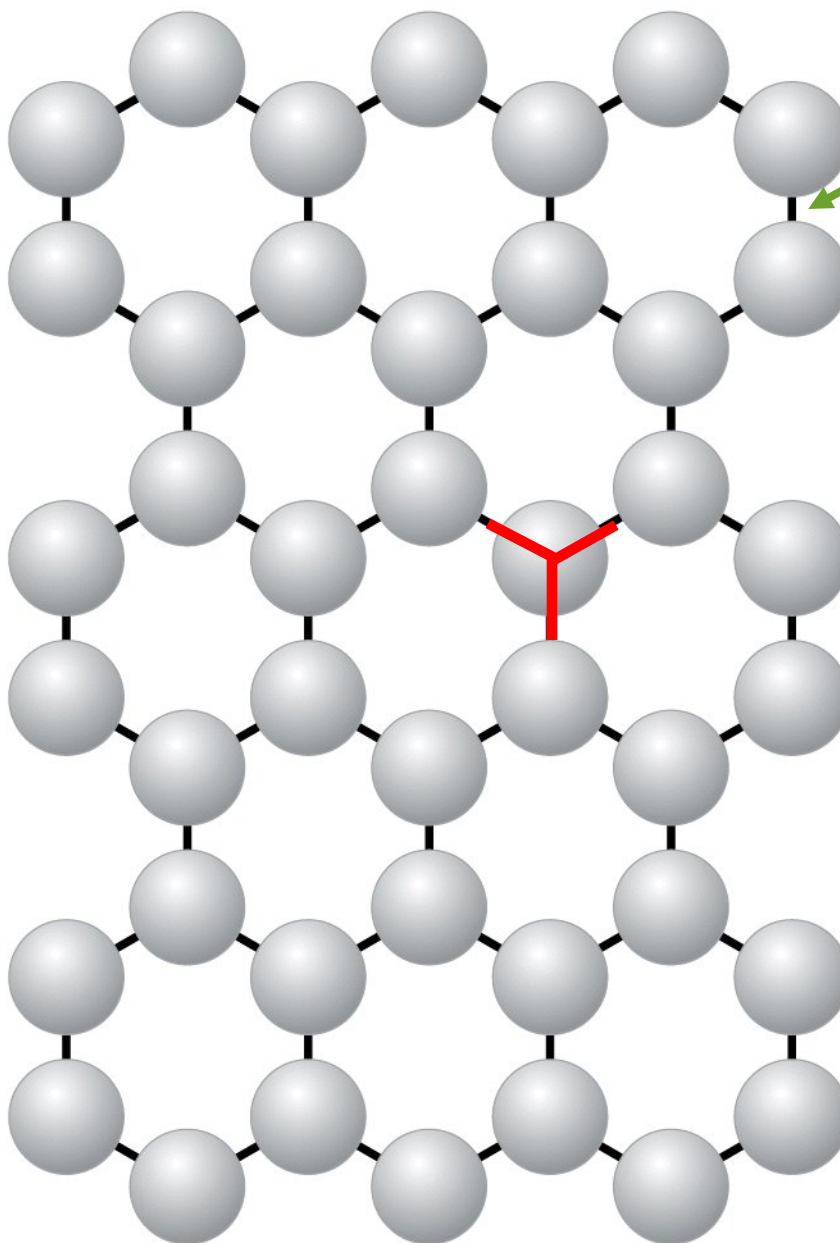
јаглеродна
наноцевка

ГРАФИТ

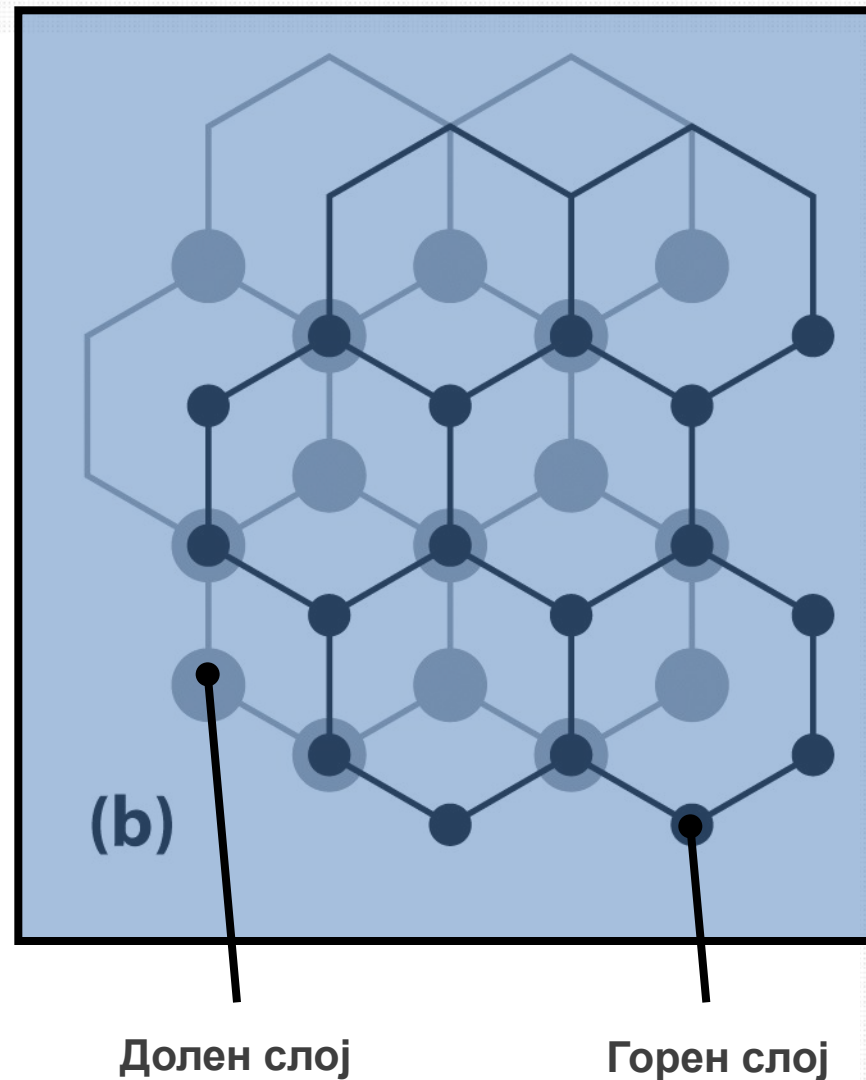
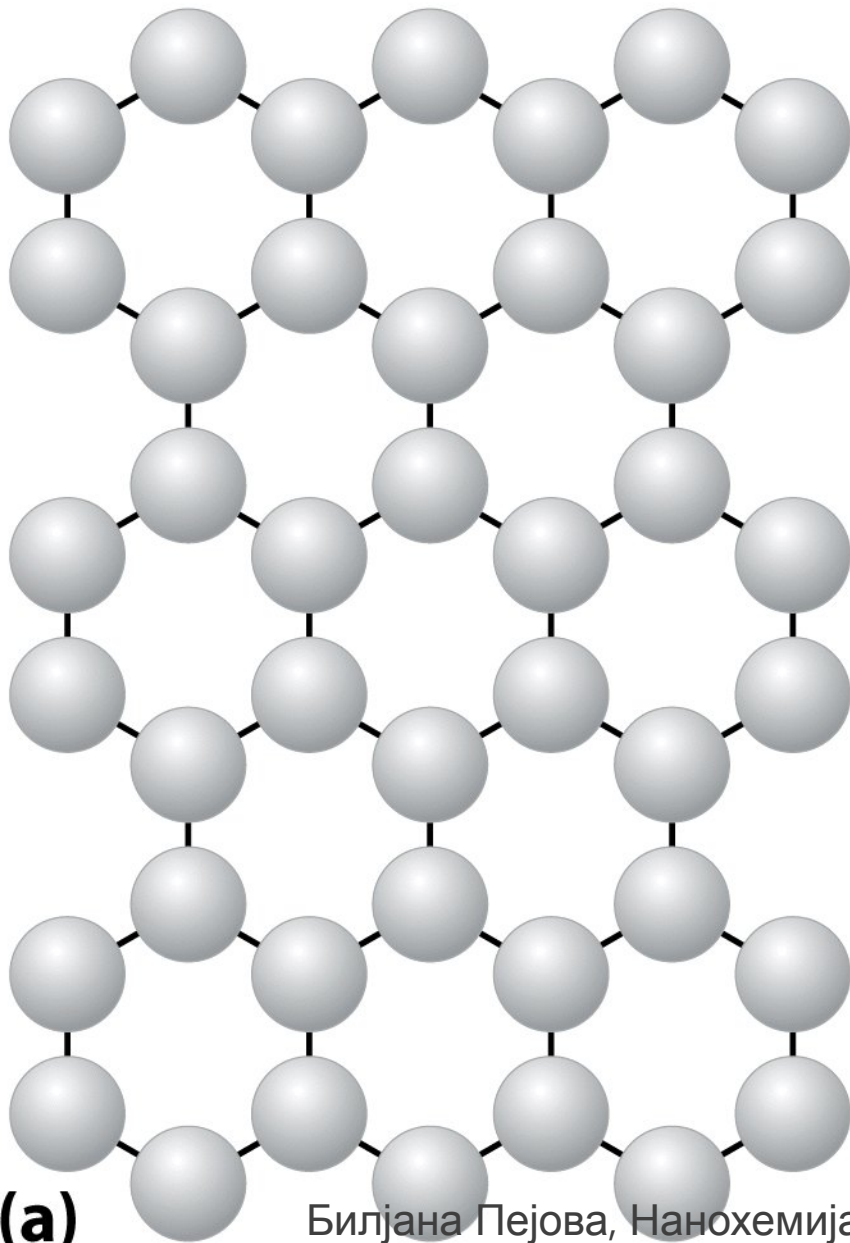
Сите јаглеродни атоми се sp^2 хибридизирани (π -врски не се прикажани).



Секој јаглероден атом е сврзан со три јаглеродни атоми.

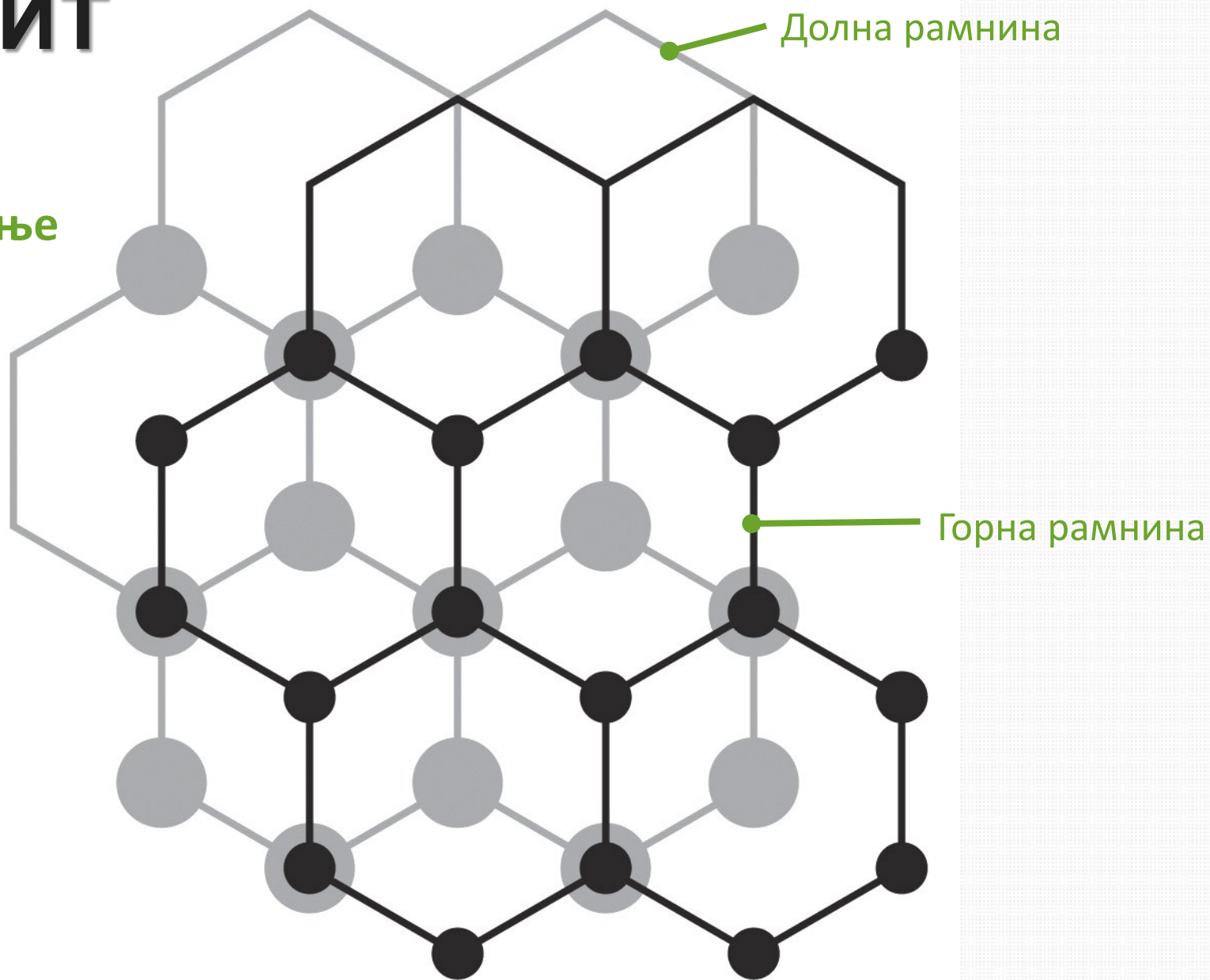


ГРАФИТ

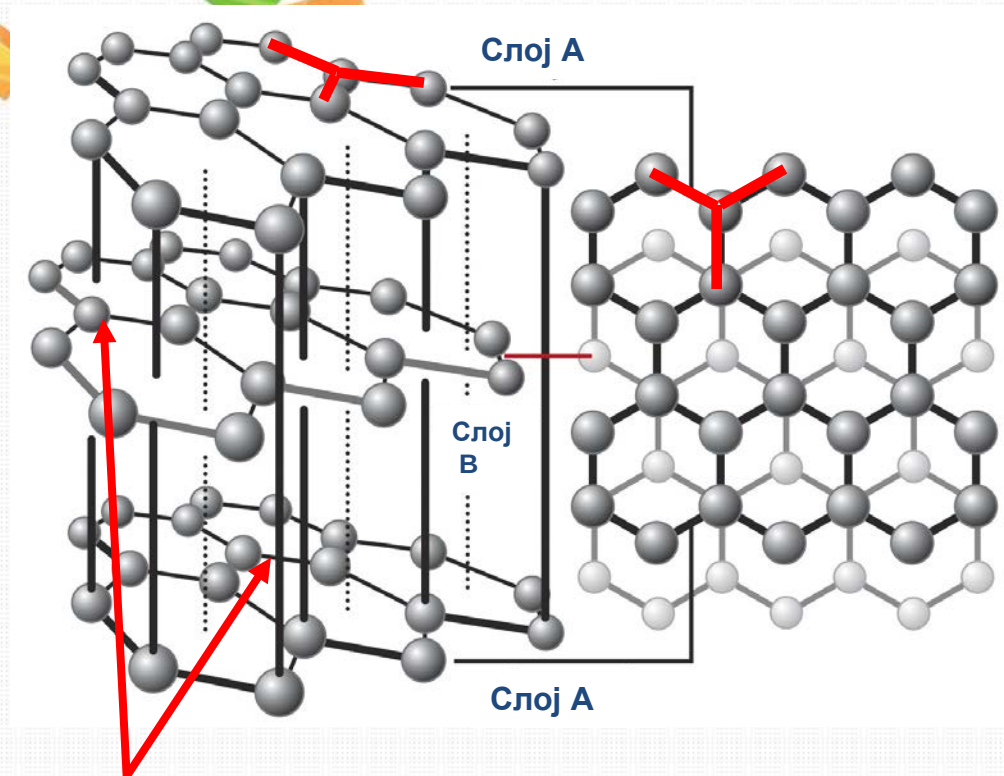


ГРАФИТ

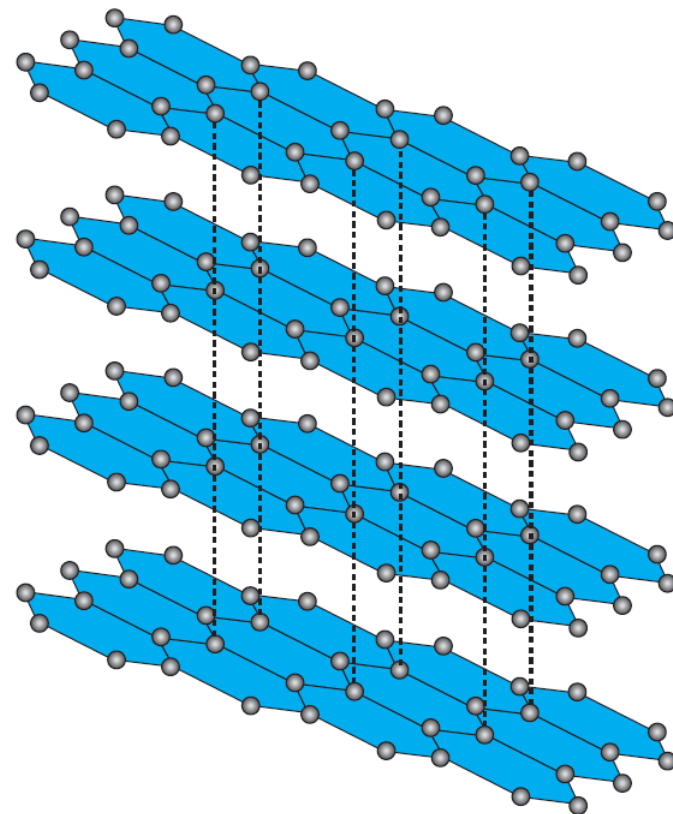
АВАВ
подредување



ГРАФИТ

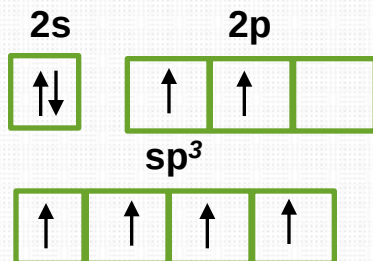


Интеракциите меѓу слоевите
од јаглеродни атоми се слаби.



Дијамант

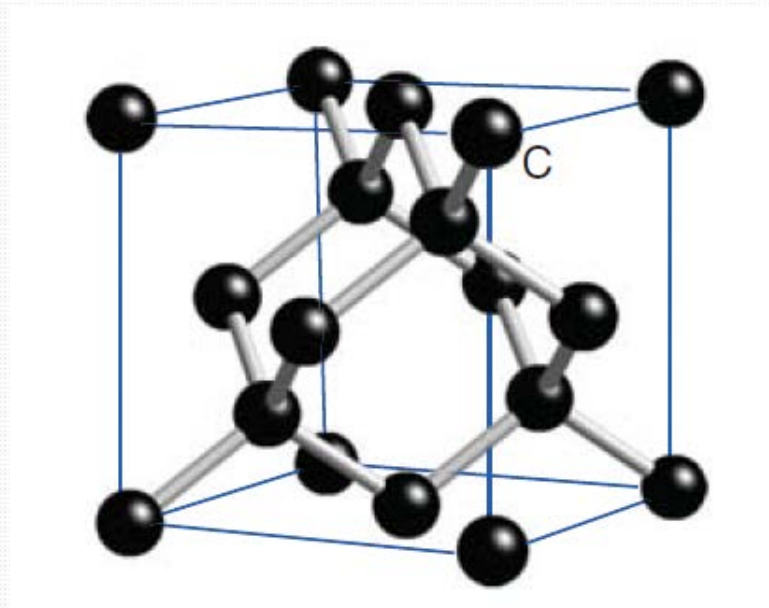
Сите јаглеродни атоми се sp^3 хибридизирани.



Структура на дијамант



Дијамант



Елементарна ќелија на дијамант



Графит и дијамант

Ист вид атоми, драстично различни својства

ДИЈАМАНТ

- ✓ Еден од најтврдите материјали (~10 Мосова скала)
- ✓ Изолатор (може да се однесува како полупроводник по допингување – p допинг)
- ✓ $E_g = 5,47 \text{ eV}$
- ✓ Кубичен систем
- ✓ Изотропна структура
- ✓ Одличен топлински спроводник
- ✓ Поголема густина ($3,51 \text{ g/cm}^3$)

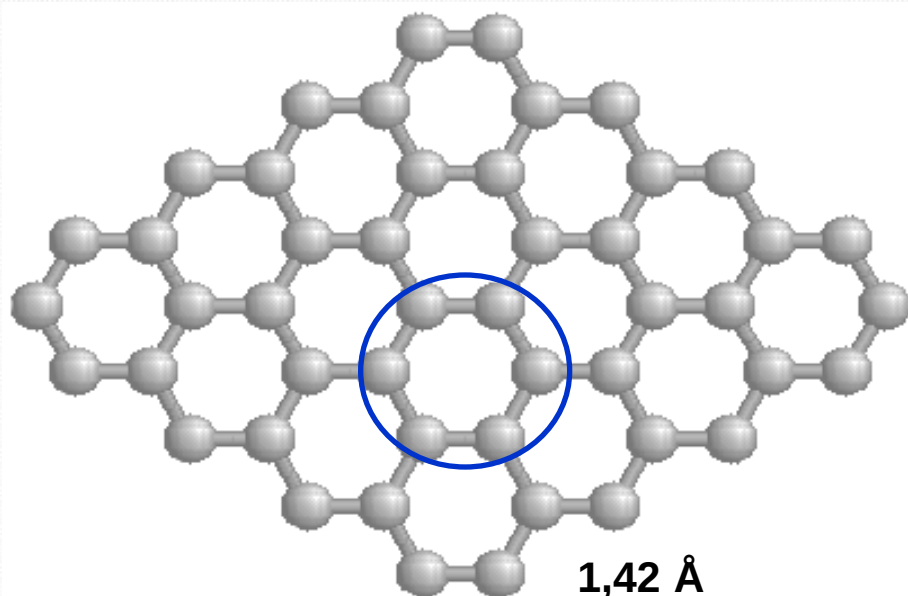
ГРАФИТ

- ✓ Еден од најмеките материјали (~1-2 Мосова скала)
- ✓ Електричен спроводник
- ✓ $E_g = 0,0 \text{ eV}$ (семиметал)
- ✓ Хексагонален систем (ABAB...)
- ✓ Анизотропна структура
- ✓ Не е топлински спроводник (т.е. добра топлинска спроводливост во слоевите, но не и меѓу нив)
- ✓ Помала густина ($2,22 \text{ g/cm}^3$)
- ✓ Термодинамички постабилна фаза

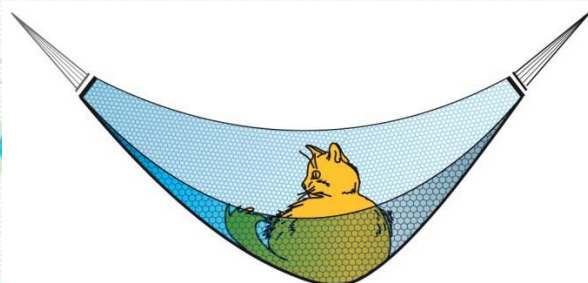


Графен

Еднодимензионален наноматеријал (1D)



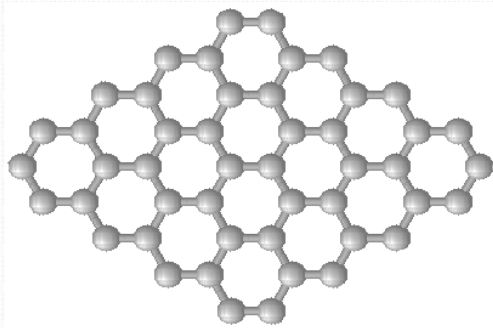
- ✓ Поголема тврдина од дијамантот
- ✓ огромна флексибилност кон механички дисторзии
- ✓ Поголема јачина од челикот
- ✓ Одличен топлински спроводник
- ✓ Според електричната спроводливост, семиметал
- ✓ Непропустлив за гасови (дури и за He)



Мрежа од овој материјал со површина 1m^2 би можела да издржи маса од 4 kg без притоа да се скине !

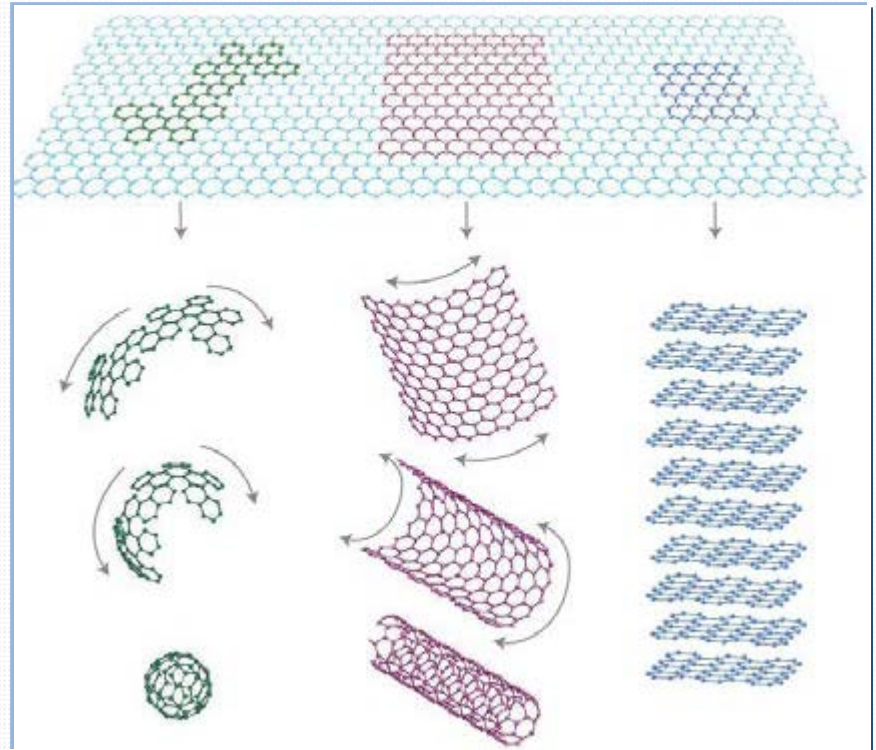
Графен

Конститутивен елемент
на фулерените



графен

од графен до ...



Фулерени
(јаглеродни наноцевки
и buckyballs)

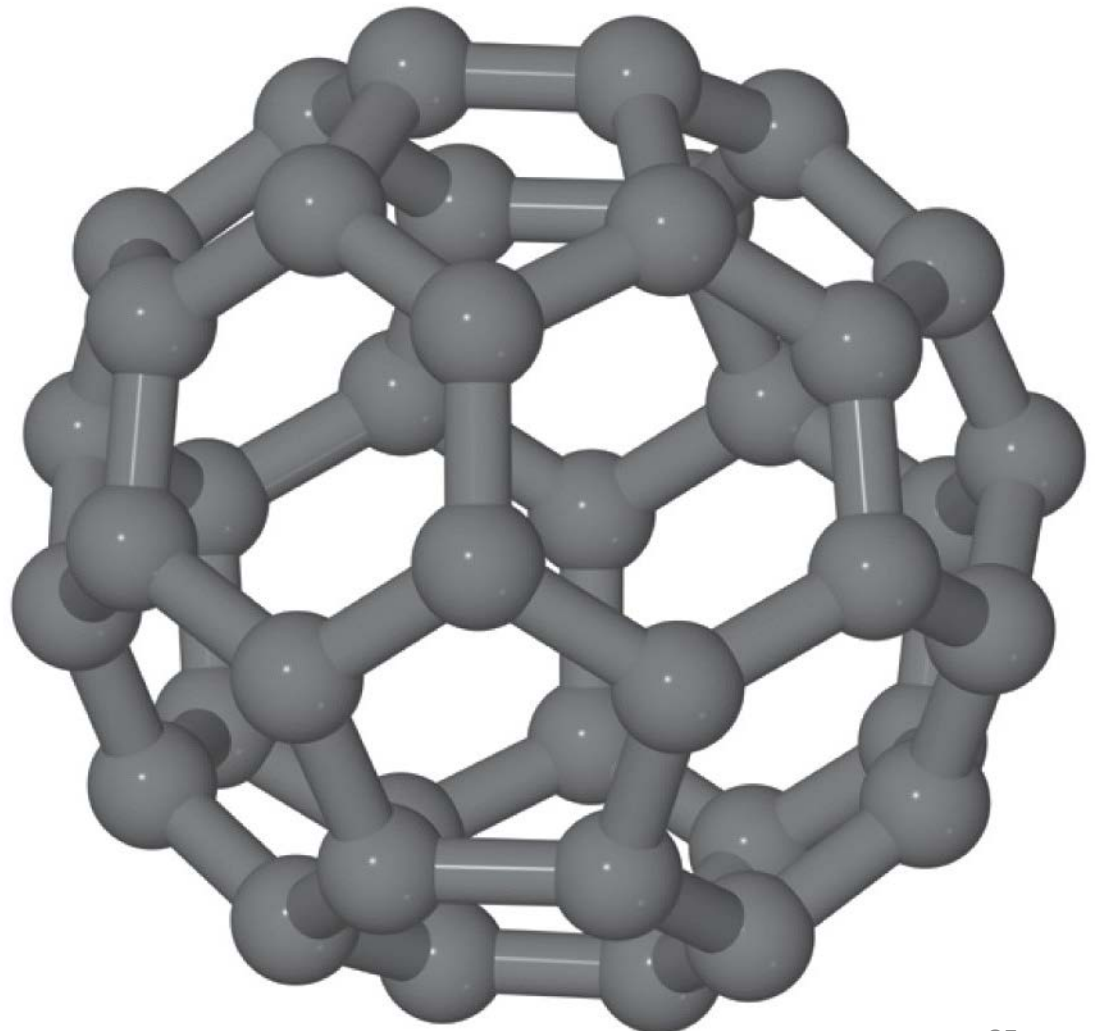
графит

наноматеријали

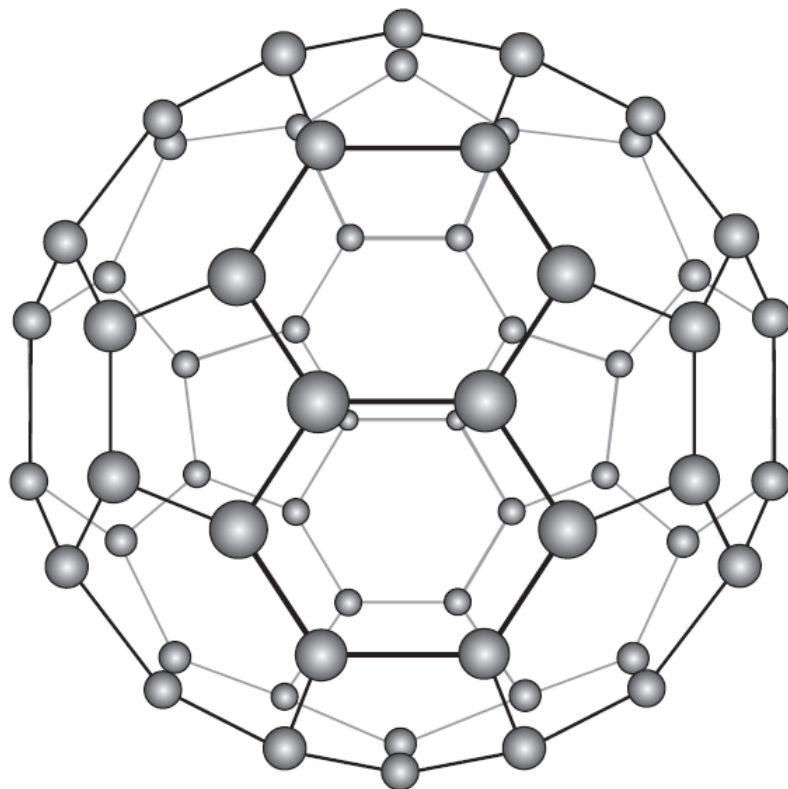
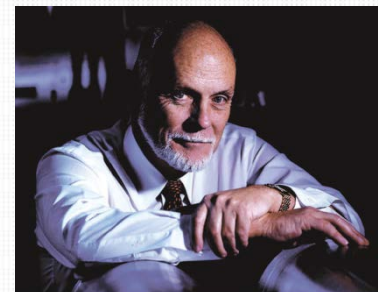
Бакминстерфулерен, C₆₀

Тродимензионален наноматеријал (3D)

- ✓ $d < 1 \text{ nm}$ (~700 pm)
- ✓ 60 C атоми организирани во:
 - 20 шестоаголници и
 - 12 петоаголници
- ✓ Извонредна јачина заради специфичниот начин на хемиско сврзување и специфичната форма на молекулата
- ✓ Хемиски стабилна и инертна



Бакминстерфулерен, C₆₀



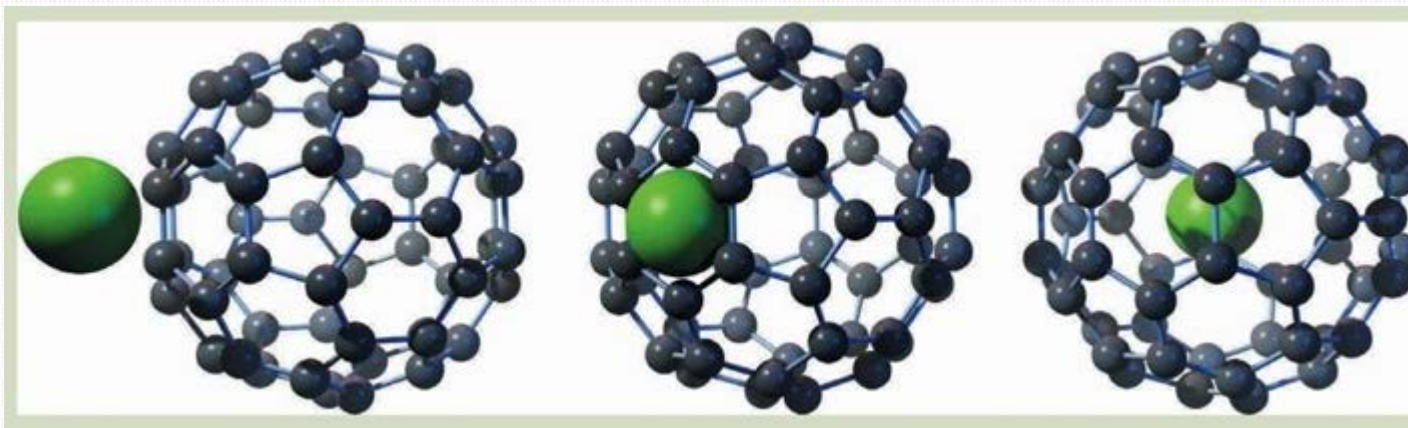
60 C атоми организирани во
20 шестоаголници и 12 петоаголници

**КАКО ЕДНО ПИВО И 32 ПАРЧИЊА
ХАРТИЈА МУ ПОМОГНАА НА
RICHARD SMALLEY ДА ЈА ДОБИЕ
НОБЕЛОВАТА НАГРАДА?**

a way...that explained the magic of sixty." (Great Balls of Carbon: The Story of Buckminsterfullerene, by Richard Smalley, *The Sciences*, March/April 1991, pp. 22–28.)

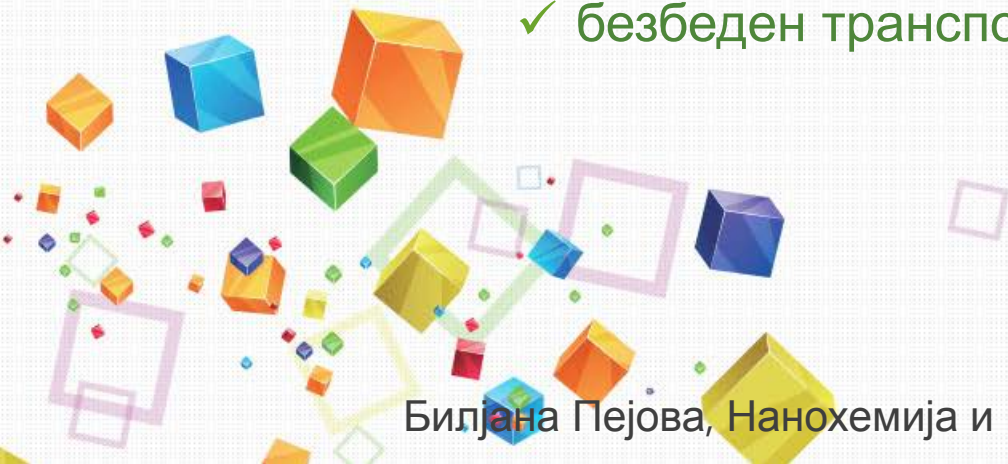
Билјана Пејова, Нанохемија и нанотехнологији, 2019/20

Во внатрешноста може да се сместат атоми
на други елементи!



Потенцијална примена како носач на лекови:

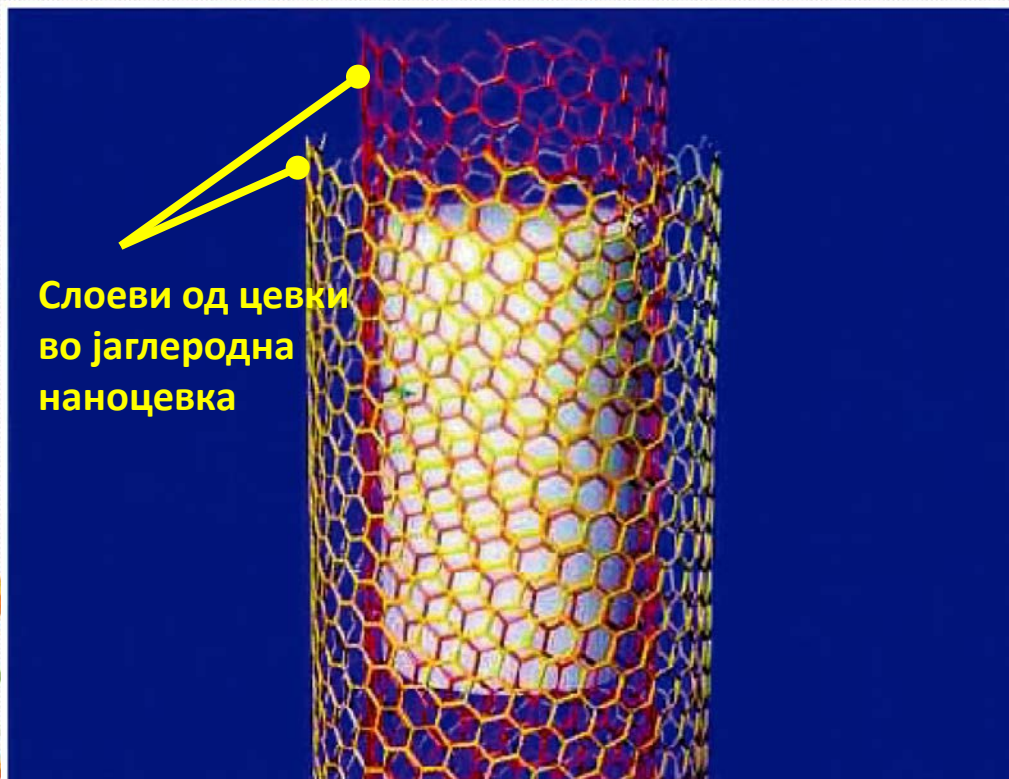
- ✓ Може да пенетрира низ сидот на клетката
- ✓ безбеден транспорт низ крвотокот



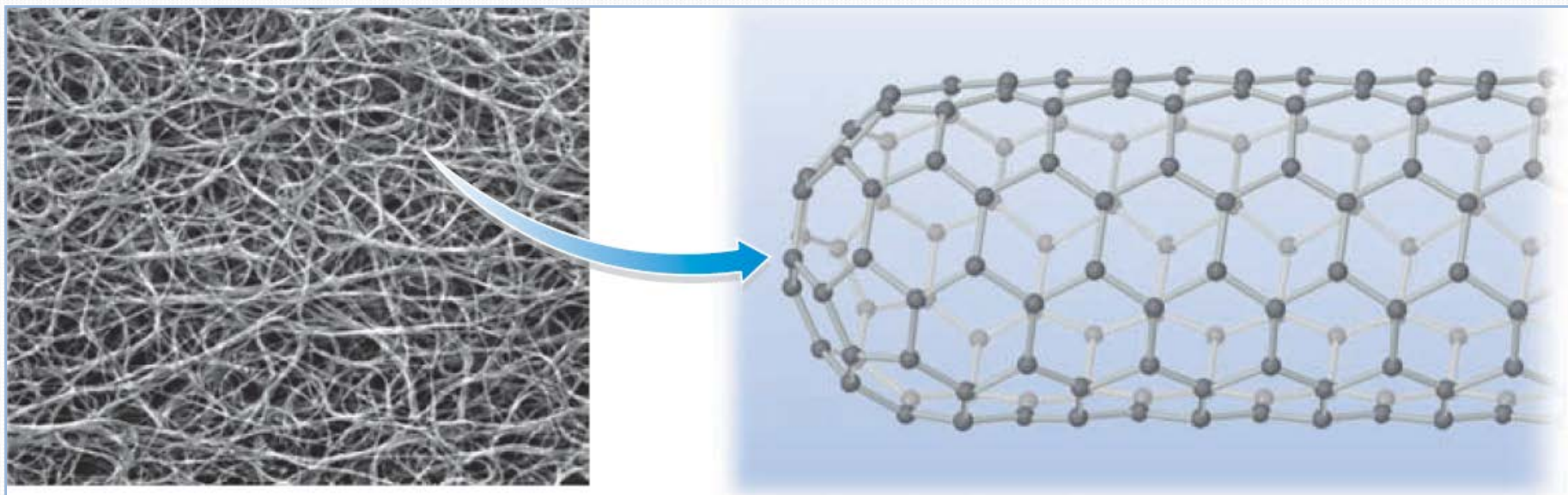
Јаглеродна наноцевка

(фулерен со цилиндрична форма)

Дводимензионален наноматеријал (2D)



- ✓ $d \sim 1,5 \text{ nm}$;
 $l \sim$ неколку стотици nm
(или неколку стотици μm)
- ✓ Хемиски стабилна и инертна
- ✓ Со еден или повеќе слоеви
 - SWNT **s**ingle **w**all **n**anotube
 - MUNT **m**ultiwall **n**anotube



Јаглеродна наноцевка

